

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

А.А. Прохоров¹, Л.Ф. Черныш², А.Д. Прохоров²

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ Cr^{3+} В
КРИСТАЛЛАХ АЛЮМОБОРАТОВ
 $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 12 июля 2017 года

При изучении спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Cr^{3+} получены новые данные о состоянии примесных ионов Cr^{3+} в монокристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены параметры спинового гамильтониана, описывающего угловую зависимость спектра для трех кристаллов. Показано, что ионы Cr^{3+} замещают трехвалентные ионы алюминия, образуя систему из трех магнитно-неэквивалентных спектров, развернутых друг относительно друга на 120° . Угол, на который ось Z спектра отклонена от оси C_3 , в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ равен 2.5° , в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – 2° , а в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – 0.7° . Выявлены существенные изменения параметров g и D от температуры, а также значительное уширение линий ЭПР в кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Обнаруженные эффекты вызваны взаимодействием основного состояния иона Cr^{3+} с возбужденными состояниями ионов Eu^{3+} и Tm^{3+} .

Ключевые слова: ЭПР-спектр, редкая земля, алюмоборат, спиновый гамильтониан, ванфлековский парамагнетик

Введение

Бораты с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – Al, Fe, Ga, Cr) обладают хорошими люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами, сочетающимися с высокой термической, химической и механической устойчивостью, что позволяет рассматривать их как перспективные среды для твердотельных лазеров. Благодаря способности кристаллов вмещать большую концентрацию примесных ионов их можно использовать при создании компактных лазеров для применения в приборах современной оптоэлектроники [1–4].

Возможность вводить в кристаллы как редкоземельные ионы, так и ионы группы железа делает их привлекательными с точки зрения магнетизма, поскольку взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к появлению ряда особенностей [5–8]. Несмотря на значительное число работ, посвящен-

ных исследованиям кристаллов данного семейства, весьма мало сведений о спектрах ЭПР, а следовательно, об основном состоянии примесных парамагнитных ионов. Известны работы по изучению некоторых ионов группы железа [9–13], а также ионов редких земель [14–17].

Особый интерес представляют исследования примесных ионов в ванфлековских парамагнетиках, у которых основным уровнем является синглет. Взаимодействие парамагнитной примеси с ионами хозяйской решетки проявляется в статических и динамических характеристиках спектра.

Цель настоящей работы – изучение спектра ЭПР иона Cr^{3+} , внедренного в качестве примеси в кристаллы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, в широком интервале температур. Исследуемые кристаллы представляют собой изоморфный ряд с несколько отличающимися параметрами решетки, причем кристаллы, имеющие в своей основе ионы Eu и Tm, относятся к ванфлековским парамагнетикам.

Образцы и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (где R – редкоземельный металл или иттрий, M – трехвалентные ионы Al, Ga, Fe, Sc, Cr) кристаллизуются в структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. Параметры тригональной ячейки исследуемых кристаллов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры тригональной ячейки исследуемых кристаллов

Кристалл	a, b	c	Источник
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	9.312(1)	7.274(1)	[15]
$\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	9.271(1)	7.213(1)	
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	9.295(1)	7.243(1)	[18]

В элементарной ячейке $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ содержится $Z = 3$ формульные единицы. Координационными полиэдрами R^{3+} , Al^{3+} и B^{3+} являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Кристаллическая структура алюмобората $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 1. Габитус кристаллов $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в виде вытянутой шестигранной призмы представлен на рис. 2.

Кристаллы $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью 0.2% Cr^{3+} получали в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава [18]. В качестве растворителя использовали молибдат калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Рост осуществляли в платиновых тиглях путем охлаждения раствора от 1150 до 900°C со скоростью 2 deg/h. Исследования проводили на хорошо ограненных кристаллах с размерами 2–3 mm. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} измеряли на спектрометрах 3-сантиметрового и 8-миллиметрового диапазонов в интервале температур 4–300 К.

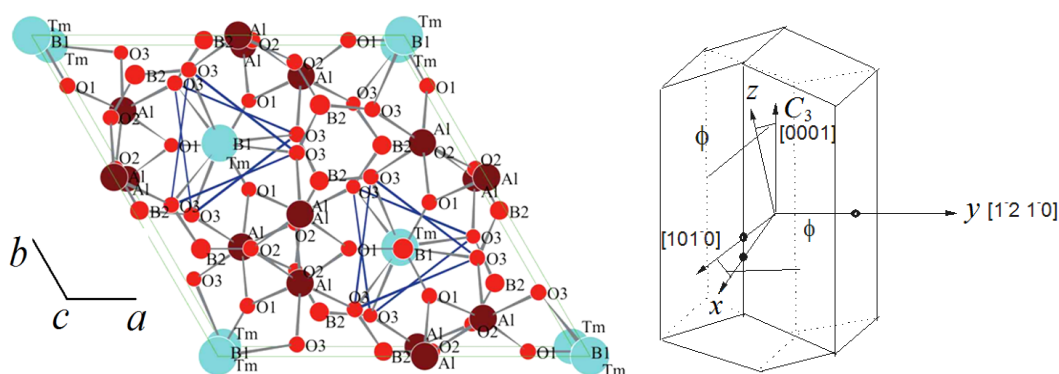


Рис. 1. Кристаллическая структура алюмобората $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Ион Tm^{3+} находится в середине призмы, образованной шестью ионами кислорода O_3 (обозначены треугольниками). Ион Al находится в искаженном октаэдре, в вершинах которого расположены ионы кислорода O_1 , O_2 и O_3

Рис. 2. Габитус кристаллов $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в виде вытянутой шестигранной призмы. Показаны кристаллографические направления и расположение осей спектра ЭПР иона Cr^{3+}

Экспериментальные параметры спектра

Ион трехвалентного хрома Cr^{3+} имеет электронную конфигурацию $3d^3$. Основной терм ${}^4\text{F}$ ($L = 3$, $S = 3/2$) расщепляется в кристаллическом поле таким образом, что самым нижним по энергии является орбитальный синглет Γ_2 , состоящий из двух крамерсовых дублетов, которые также расщеплены в кристаллических полях с симметрией ниже кубической. В спектре ЭПР наблюдаются переходы между уровнями данного квартета с правилами отбора $\Delta m_s = \pm 1$. Спектр ЭПР иона Cr^{3+} в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, наблюдаемый на частоте 9.3 GHz при температуре 10 K, представлен на рис. 3 в ориентациях $B\|Z$ и $B\|X$. Узкая интенсивная линия принадлежит переходу $(+1/2) \leftrightarrow (-1/2)$, широкие линии в более высоких полях – соответственно переходам $(+3/2) \leftrightarrow (-1/2)$ и $(-1/2) \leftrightarrow (+3/2)$. Аналогичная картина наблюдается в двух других кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Очевидно, что энергия кванта меньше энергии начального расщепления двух дублетов. Угловая зависимость спектральных линий в плоскости ZX в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 4.

Угловая зависимость между дублетного перехода в плоскости, перпендикулярной оси C_3 (рис. 5,а), убедительно доказывает, что в кристалле наблюдаются три магнитно-неэквивалентных спектра, развернутых на 120° , с одинаковыми параметрами. Угловая зависимость вблизи оси C_3 в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показана на рис. 5,б. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ион Cr^{3+} замещает ион Al^{3+} .

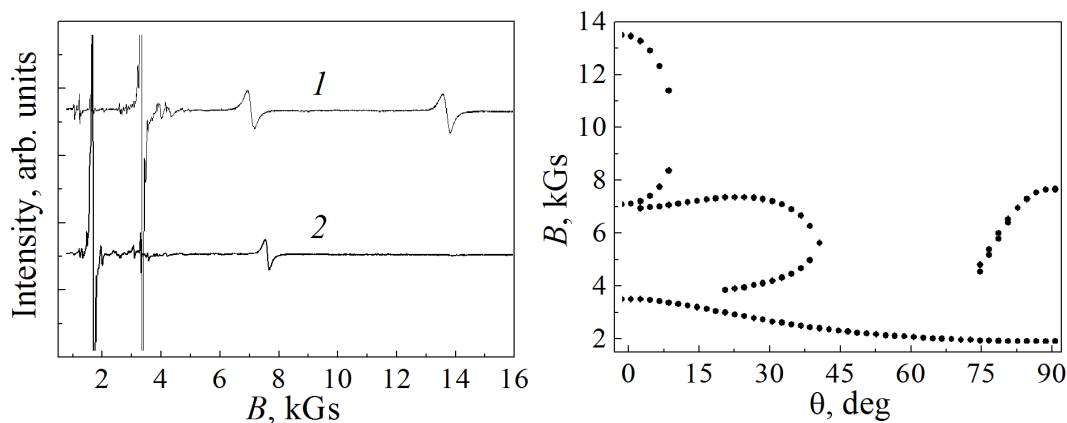


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Cr^{3+} в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ на частоте 9.3 GHz в ориентациях $B\parallel Z$ (кривая 1) и $B\parallel X$ (кривая 2)

Рис. 4. Угловая зависимость линий ЭПР в плоскости ZX в кристалле $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Для описания спектра ЭПР был использован спиновый гамильтониан, соответствующий ромбической симметрии [19]:

$$H = \beta \mathbf{B}g\hat{\mathbf{S}} + D(\hat{S}_Z^2 - 5/4) + E(\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2), \quad (1)$$

где β – магнетон Бора; \mathbf{B} – вектор магнитной индукции; $\hat{\mathbf{S}}$ – оператор электронного спина; \hat{S}_X , \hat{S}_Y , \hat{S}_Z – спиновые операторы; g , D , E – определяемые параметры.

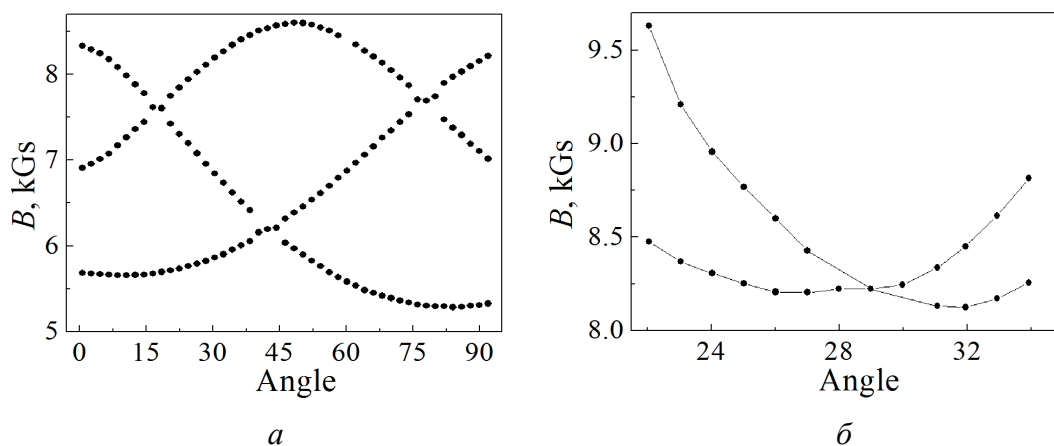


Рис. 5. Угловые зависимости междулетного перехода $(+1/2) \leftrightarrow (+3/2)$ в плоскости, перпендикулярной оси C_3 (a), и вблизи оси C_3 (б) в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Полученные параметры спинового гамильтониана, измеренные при температуре 15 К, представлены в табл. 2. Параметр g практически изотропный, а начальное расщепление спектра определяет параметр D . Параметр E , определяющий ромбичность, в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ больше, чем в изо-

морфных кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Угол, на который ось Z спектра отклонена от оси C_3 , для кристалла $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ равен 2.5° , для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 - 2^\circ$, а для $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4 - 0.7^\circ$.

Таблица 2

Параметры спинового гамильтониана (1)

Кристалл	g -фактор	D, cm^{-1}	E, cm^{-1}	Источник
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.978 ± 0.005	0.52 ± 0.02	0.01 ± 0.005	[9]
	1.980 ± 0.002	0.518 ± 0.01	0.012 ± 0.001	[10]
	1.971 ± 0.005	-0.523 ± 0.02	-0.012 ± 0.005	[11]
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	2.0054 ± 0.0005	-0.487 ± 0.002	$+0.002 \pm 0.001$	
$\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.975 ± 0.002	-0.529 ± 0.001	0.027 ± 0.005	[12]

Измерения спектра были проведены также на частоте 37 GHz. На данной частоте выполняется условие сильного поля, т.е. измерительный квант больше начального расщепления, и поэтому должны наблюдаться переходы $(+3/2) \leftrightarrow (+1/2)$ и $(-3/2) \leftrightarrow (-1/2)$. Низкополевой переход наблюдается в поле 2.8 kGs, высокополевой должен располагаться в поле 23 kGs, и, естественно, он не фиксируется (максимальное магнитное поле, достигаемое на применяемом в установке электромагните, 17 kGs). Схема энергетических уровней иона Cr^{3+} в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и наблюдаемые переходы в Z -ориентации ($B||Z$) показаны на рис. 6.

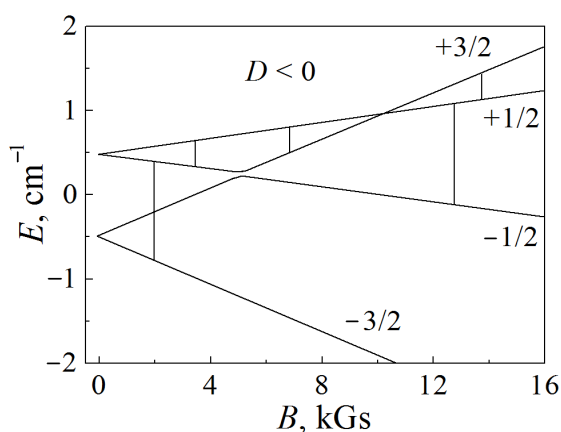


Рис. 6. Схема уровней энергии Cr^{3+} в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ от магнитного поля ($B||Z$). Показаны переходы, наблюдаемые на частотах 9.3 и 37 GHz

Для определения знака параметра D спектр был измерен при температурах жидкого гелия и жидкого азота. Изменение относительной интенсивности различных переходов позволило сделать вывод, что в трех исследованных кристаллах $D < 0$. Таким образом, нижним по энергии оказывается дублет $\pm 3/2$, а дублет $\pm 1/2$ в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ расположен выше на 1.058 cm^{-1} , в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – на 0.974 cm^{-1} , в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – на 1.046 cm^{-1} .

Ширины линий поглощения, относящихся к переходам между уровнями энергии с различными квантовыми числами, сильно отличаются. При $T =$

=15 К ширина перехода ($\pm 1/2$) составляет 23 Gs, а междулетного перехода – 250 Gs. Ширина линии поглощения определяется несколькими факторами: спин-спиновым взаимодействием между ионами хрома, неоднородностью кристаллического поля, электронно-ядерным взаимодействием ионов Cr^{3+} с ядерными моментами окружающих их соседей. Последний фактор является одной из причин уширения центрального перехода ($+1/2$) \leftrightarrow ($-1/2$). В ближайшем окружении иона Cr^{3+} находятся ядра бора (ядерный спин $3/2$ и магнитный момент 2.688 ядерных магнетонов Бора, относительная распространенность 80.39%), алюминия (соответственно $5/2$, 3.64, 100%), а также тулия (соответственно $1/2$, 0.229, 100%). Причиной уширения междулетного перехода является неоднородность кристаллического поля в месте расположения парамагнитного иона.

Температурные изменения спектра

Измерения спектров, проведенные в широком интервале температур, позволили выявить ряд особенностей спектра ЭПР и пронаблюдать отличия в поведении спектров иона Cr^{3+} в кристаллах $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

На рис. 7,а показано изменение g -фактора в исследованных кристаллах. Если в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ он остается неизменным и равен 1.971, то в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ существенно уменьшается от величины 2.0054 при 4 К до 1.9924 при комнатной температуре. В кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ g -фактор довольно резко понижается в температурной области до 50 К, а затем плавно уменьшается. При температуре выше 150 К линии ЭПР не наблюдаются из-за сильного уширения. В $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в интервале от 4 до 150 К g -фактор уменьшается на величину 0.019, что на порядок больше, чем в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в том же температурном интервале.

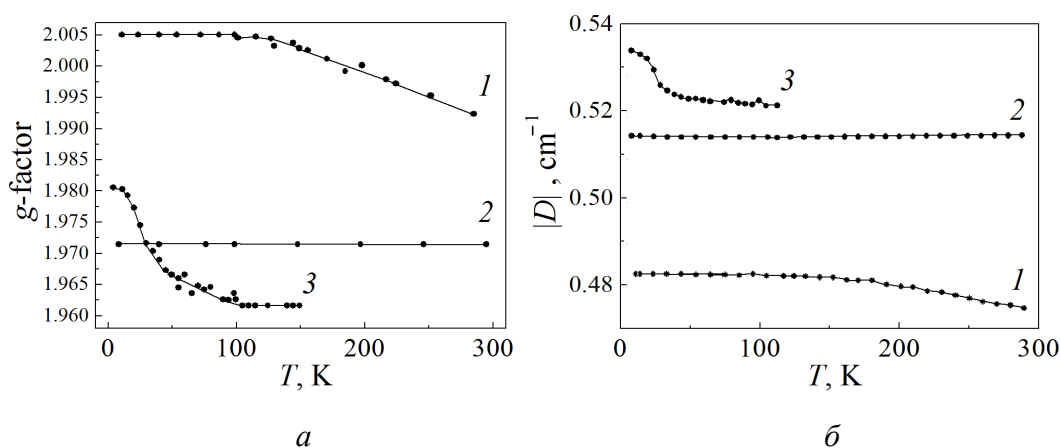


Рис. 7. Температурные зависимости g -фактора (а) и параметра D (б) иона Cr^{3+} в кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (кривая 1), $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (кривая 2) и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (кривая 3)

Параметр D отрицательный во всех кристаллах. При температурах выше 200 К величина D в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ незначительно возрастает: $D = (-0.523 - 0.025 \cdot 10^{-4} T/K) \text{ см}^{-1}$, а в $EuAl_3(BO_3)_4$ – убывает с гораздо большей скоростью: $D = (-0.487 + 0.31 \cdot 10^{-4} T/K) \text{ см}^{-1}$. В кристалле $TmAl_3(BO_3)_4$ параметр D при нагревании до ~ 50 К быстро уменьшается, а дальнейший нагрев приводит к более медленному понижению. На рис. 7,б показаны изменения параметра D в исследуемых кристаллах.

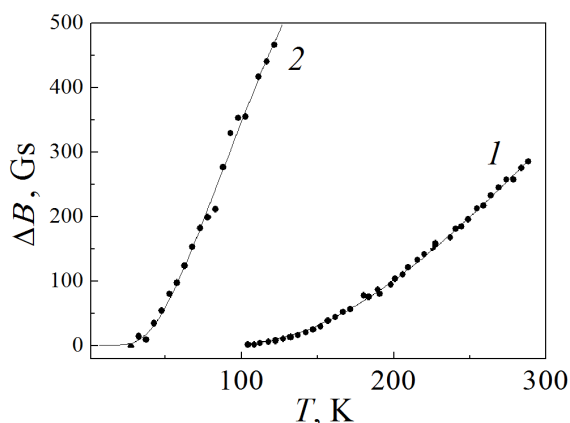


Рис. 8. Зависимость спин-фононного вклада в ширину линии ЭПР иона Cr^{3+} в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ (кривая 1) и $TmAl_3(BO_3)_4$ (кривая 2)

Ширина линии поглощения в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ во всем температурном интервале остается неизменной, а в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ и $TmAl_3(BO_3)_4$ существенно увеличивается. На рис. 8 показана зависимость спин-фонового вклада в ширину линии ЭПР иона Cr^{3+} в этих двух кристаллах, обусловленная изменением температуры: $\Delta B = B(T) - B(4 \text{ К})$.

Обсуждение результатов

Величина и знак параметра D при низкой температуре определяются в основном расположением ближайших лигандов (в нашем случае это ионы кислорода). Температурные изменения параметра D в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ связаны с тремя вкладами – теплового расширения, акустических и оптических фононов. Детальный анализ всех вкладов был проведен в работе [20] для примеси Cr^{3+} в кристалле Al_2O_3 , где было показано, что вклад акустических колебаний преобладает и определяет знак dD/dT . По всей видимости, аналогичная ситуация наблюдается и в $YAl_3(BO_3)_4$. Только величина dD/dT в кристалле Al_2O_3 гораздо больше ($-0.13 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$), чем в $YAl_3(BO_3)_4$ ($-0.025 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}/\text{К}$). Такие же механизмы, влияющие на параметр D , действуют и в кристаллах $TmAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$, но при этом происходят изменения, незначительные по сравнению с теми изменениями, которые наблюдаются в эксперименте. Очевидно, что причина таких существенных отличий заключается во взаимодействии иона Cr^{3+} с матрицей ванфлековского парамагнетика, основу которого составляют ион трехвалентного европия

или ионы трехвалентного тулия. Подобная картина наблюдалась в тулиевом гранате с примесью трехвалентного хрома [21].

Следует обратить внимание на значительное отличие температурных зависимостей параметров спинового гамильтониана g и D , описывающих спектр ЭПР иона Cr^{3+} в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$, от аналогичных зависимостей в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Можно предположить, что обе зависимости с перегибом в районе 24 К связаны с перестройкой ближайшего окружения иона хрома. Данное предположение нуждается в независимом подтверждении. Основным состоянием Eu^{3+} является 7F_0 , ближайшее возбужденное состояние 7F_1 расположено на 350 cm^{-1} выше основного и представляет триплет, который в тригональном кристаллическом поле расщеплен на дублет и синглет. При низких температурах, когда заселенность возбужденных состояний мала, в результате взаимодействия магнитного момента примесного иона с наведенным моментом ванфлековского иона возникает сдвиг параметров g и D , не зависящий от температуры [22]. Когда температура достаточно высока, заселенность возбужденных состояний возрастает, и они вносят свой вклад в сдвиг g -фактора и параметра D , что и наблюдается в эксперименте, представленном на рис. 7.

В предыдущем подразделе говорилось о статических причинах уширения линии ЭПР, но кроме них при повышении температуры проявляется уширение за счет увеличения скорости спин-решеточной релаксации. Как показано в работе [23], уширение линий связано со специфическими механизмами релаксации в ванфлековских парамагнетиках (флуктуационном и валлеровском). Температурная зависимость ширины линии в ванфлековских кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{VO}_3)_4$ определяется величинами дипольного и обменного полей, возникающих от магнитного момента иона европия или тулия, и может быть выражена следующим соотношением [24,25]:

$$\Delta B = \Delta B_0 + (\sum_n a_n \exp(-\Delta_n / kT)) / Z ,$$

где ΔB_0 – независимая от температуры часть линии, измеряемая при низкой температуре; индекс n обозначает номер возбужденного уровня ванфлековского иона; Z – статистическая сумма $\sum_n (1 + \exp(-\Delta_n / kT))$.

Согласно данным оптической спектроскопии [26] мультиплет 3H_6 в кристаллическом поле алюмобората $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ расщепляется на 9 уровней (5 синглетов и 4 дублета), из которых экспериментально определены шесть: 0, $\Delta_1 = 29$, $\Delta_2 = 105$, $\Delta_3 = 177$, $\Delta_4 = 219$, $\Delta_5 = 325 \text{ cm}^{-1}$. Используя эти значения для подгонки экспериментальной зависимости, изображенной на рис. 8, получим величины подгоночных параметров a_n : $a_1 = 26.4$, $a_2 = 1358$, $a_3 = 5549$. Остальные возбужденные состояния значимо не улучшают результаты подгонки и могут не учитываться. Наибольший вклад дают состояния с энергией 105 и 177 cm^{-1} . По данным оптической спектроскопии изоморфно-

го кристалла $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [27] ближайšie возбужденные состояния имеют значения 328 и 445 cm^{-1} .

Анализ вкладов в ширину линии, аналогичный вышеприведенному, показал, что основной вклад в уширение линии дает уровень 445 cm^{-1} . На рис. 8 для сравнения показаны температурные зависимости спин-фононного вклада в ширину линии ЭПР иона Cr^{3+} в кристаллах $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Оба кристалла содержат ионы с синглетным основным состоянием. Существенная разница объясняется расположением возбужденных состояний ионов Tm^{3+} и Eu^{3+} . В трехвалентном ионе европия первый возбужденный уровень находится значительно выше, чем у иона тулия.

Заключение

Проведенные исследования ЭПР-спектра примесного иона Cr^{3+} в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ показали, что ион трехвалентного хрома находится в позиции Al^{3+} в октаэдре с ромбическими искажениями. Наблюдаются спектры от трех магнитно-эквивалентных ионов, развернутых относительно друг друга на 120° . Отклонение оси Z спектра от кристаллографической оси C_3 составляет в кристалле $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ 2.5° , в $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ -2° , в $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ -0.7° .

Определены параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр при $T = 15 \text{ K}$. Значительные температурные изменения параметров спинового гамильтониана, а также зависимость ширины линии от температуры в кристаллах $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ вызваны взаимодействием основного состояния ионов Cr^{3+} с возбужденными состояниями ионов Eu^{3+} и Tm^{3+} .

1. *J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang*, Appl. Phys. **B111**, 233 (2013).
2. *W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao*, Laser Physics **21**, 861 (2011).
3. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, and J.Y. Wang*, Opt. Commun. **207**, 315 (2002).
4. *A. Brenier, C.Y. Tu, Z.J. Zhu, J.F. Li, Y. Wang, Z.Y. You, B.C. Wu*, Appl. Phys. Lett. **84**, 16 (2004).
5. *A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova*, JMMM **258–259**, 532 (2003).
6. *M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 196002 (2012).
7. *E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Büchner, R. Klingeler*, Eur. Phys. J. **B62**, 123 (2008).
8. *M. Kobets, K. Dergachev, A. Kovalev, S. Gnatchenko, E. Khatsko*, Low Temp. Phys. **40**, 151 (2014).
9. *B.A. Ацаркин, В.Б. Кравченко, И.Г. Матвеева*, ФТТ **9**, 3353 (1967).
10. *J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 539 (2003).

11. A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B250**, 1331 (2013).
12. A.A. Prokhorov, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
13. A.M. Vorotyнов, G.A. Petrakovskii, Ya.G. Shiyан, L.N. Bezmaternykh, V.E. Temerov, A.F. Bovina, P. Aleshkevych, Phys. Solid State **49**, 463 (2007).
14. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovacs, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
15. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
16. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, JMMM **326**, 162 (2013).
17. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, Low Temp. Phys. **40**, 730 (2014).
18. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **31**, 179 (1995).
19. С.А. Альтиулер, Б.М. Козырев, ЭПР соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
20. W.C. Zheng, S.Y. Wu, Phys. Rev. **B54**, 1117 (1996).
21. J.A. Hodges, Physica B + C **86–88**, 1143 (1977).
22. F. Mehran, K.W.H. Stevens, Physics Reports **85**, 123 (1982).
23. L.K. Aminov, Yu.Yu. Kostetskii, Phys. Status Solidi **B158**, 595 (1990).
24. K. Sugawara, C.Y. Huang, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 1534 (1976).
25. S.I. Andronenko, R.R. Andronenko, S.K. Misra, Physica **B407**, 1203 (2012).
26. I. Kebaili, M. Dammak, E. Cavalli, M. Bettinelli, Journal of Luminescence **131**, 2010 (2011).
27. M.N. Popova, JMMM **321**, 716 (2009).

A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, A.D. Prokhorov

GROUND STATE OF THE IMPURITY IONS Cr³⁺ IN THE CRYSTALS OF ALUMINUM BORATES YAl₃(BO₃)₄, EuAl₃(BO₃)₄, TmAl₃(BO₃)₄

When studying the EPR spectra of the Cr³⁺ ions, new data about the state of the Cr³⁺ impurity ions in single-crystal YAl₃(BO₃)₄, EuAl₃(BO₃)₄, TmAl₃(BO₃)₄ have been obtained. The parameters of spin Hamiltonian representing the angular dependence of the spectra have been established for the three crystals. It was shown that the Cr³⁺ ions substitute trivalent aluminum ions and form a system of three magnetically non-equivalent spectra rotated through 120° relative to each other. The deviation of the Z-axis from the C₃ axis for Cr³⁺ ions was found to be 2.5° (TmAl₃(BO₃)₄), 2° (YAl₃(BO₃)₄), 0.7° (EuAl₃(BO₃)₄). A significant temperature dependence of g and D parameters has been found. Besides, a strong broadening of the EPR lines in the EuAl₃(BO₃)₄ and TmAl₃(BO₃)₄ crystals has been registered. The reported effects are determined by the interaction of the ground state of the Cr³⁺ ion and the excited states of the Eu³⁺, Tm³⁺.

Keywords: EPR spectra; rare-earth, aluminum borates, spin Hamiltonian parameters, Van Vleck paramagnet

Fig. 1. Crystal structure of the $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ aluminum borate. The Tm^{3+} ion is located inside the prism formed by six oxygen ions O3 (marked by triangles). The Al ion is in a distorted octahedron with the oxygen ions O1, O2, O3 placed at the apexes

Fig. 2. Habit of the $\text{ReAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals in the form of an elongated hexagonal prism. The crystallographic directions and the location of the axes of the EPR spectrum of the ion Cr^{3+} are presented

Fig. 3. EPR spectrum of the Cr^{3+} ion in $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ at the frequency of 9.3 GHz in the orientation of $B\parallel Z$ (curve 1), $B\parallel X$ (curve 2)

Fig. 4. Angular dependence of the EPR lines in the ZX plane in the $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal

Fig. 5. Angular dependence of the interdoubtlet transition ($+1/2 \leftrightarrow +3/2$) in the plane perpendicular to the C_3 axis (a) and in the vicinity of the C_3 axis (b) in the $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal

Fig. 6. Magnetic-field dependence of energy levels of Cr^{3+} ion in $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($B\parallel Z$). The transitions observed at frequencies of about 9.3 and 37 GHz are shown

Fig. 7. Temperature dependences of g -factor (a) and the parameter D of the Cr^{3+} ion (b) in the crystals of $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 1), $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 2) and $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 3)

Fig. 8. Temperature dependence of spin-phonon contribution of Cr^{3+} ions to the EPR linewidth in the $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 1) and $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (curve 2) crystals