

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

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

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНА Tb³⁺
В ВАНФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКАХ EuAl₃(BO₃)₄ и EuGa₃(BO₃)₄

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

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

Статья поступила в редакцию 5 марта 2019 года

Получены новые данные о состоянии примесных ионов Tb³⁺ в монокристаллах EuAl₃(BO₃)₄ и EuGa₃(BO₃)₄ при изучении спектров электронного парамагнитного резонанса в двух частотных диапазонах – 3-сантиметровом и 8-миллиметровом. Показано, что ионы Tb³⁺ замещают ионы Eu³⁺. Конфигурация кристаллического поля такова, что самыми нижними энергетическими уровнями являются два близко расположенных синглета. Наблюдаемый спектр описывается спиновым гамильтонианом $H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x$, где $g = 17.064 \pm 0.019$, $A = (6.231 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (7.333 \pm 0.016)$ GHz для Tb³⁺ в EuAl₃(BO₃)₄ и $g = 17.664 \pm 0.011$, $A = (6.251 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (3.891 \pm 0.035)$ GHz для Tb³⁺ в EuGa₃(BO₃)₄. Показано, что температурная зависимость ширины линии может быть описана экспоненциальной функцией, характерной для процессов Аминова–Орбаха.

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

Введение

Бораты с общей формулой RM₃(BO₃)₄ (где R – редкоземельные ионы или иттрий, а M – Al, Fe, Ga, Cr) обладают рядом свойств, которые делают их привлекательными для исследований и практического использования. Они обладают хорошими люминесцентными и нелинейными свойствами, при большой концентрации примесных ионов в алюмоборатах отсутствует концентрационное тушение, что наряду с отличными физическими и химическими характеристиками делает эти кристаллы перспективными средами для твердотельных лазеров. На монокристаллах редкоземельных боратов можно производить эффективное преобразование частот лазерного излучения, намного превышающее аналогичные параметры известных сред. На кристаллах боратов, легированных ионами иттербия, наблюдаются лазерные импульсы фемтосекундной длительности. Материалы этого семейства с примесью эрбия позволяют получать лазерное излучение с длиной волны около 1.5 μm , которое применяется в медицине и характеризуется малыми потерями при прохождении через атмосферу [1–6].

Взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (где Re – редкоземельные элементы) приводит к антиферромагнитному упорядочению в области 30–37 К [7]. Слабое спин-спиновое взаимодействие между ионами Tb^{3+} создает в кристалле $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитное упорядочение при температуре 0.68 К [8]. К важным результатам следует отнести обнаружение в некоторых кристаллах боратов магнитоэлектрического эффекта с рекордной для мультиферроиков электрической поляризацией в магнитном поле [9–11].

Кристаллы $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, которые, по данным работ [12,13], относятся к той же пространственной группе $R32$, что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Опубликованы результаты структурных исследований кристаллов $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [14]. Некоторые работы посвящены высокотемпературной кристаллизации, структуре и рентгеновской дифракции редкоземельных галлиевых боратов [15,16]. Недавно в кристаллах $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [17,18], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия.

Таким образом, исследование различных свойств ReGa-боратов представляет интерес не только с познавательной точки зрения, но и в плане практического применения в области лазерной и нелинейной оптики и спинтроники. Ионы тербия обладают богатым энергетическим спектром, который позволяет использовать его в качестве основы для твердотельных лазеров и сцинтилляторов. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} в видимом диапазоне могут быть применены при создании люминофорных материалов.

В данной работе представлены результаты исследования основного состояния иона трехвалентного тербия, внедренного в решетку кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ в микроволновом диапазоне методом электронного парамагнитного резонанса.

Образцы и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуются в структуре хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой $R32$. В элементарной ячейке алюмобората содержится $Z = 3$ формульные единицы. Координационными полиэдрами Eu^{3+} , $\text{Al}^{3+}(\text{Ga}^{3+})$ и B^{3+} являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Ионы редкоземельного иона располагаются на поворотных осях C_3 в слегка искаженных призмах, в которых верхний и нижний треугольники немного развернуты друг относительно друга. Ионы $\text{Al}^{3+}(\text{Ga}^{3+})$ находятся в кислородных октаэдрах, которые, сочленяясь по ребрам, образуют закрученные колонки, вытянутые вдоль оси C . Атомы B_1 и B_2 расположены в кислородных треугольниках двух типов: B_1 – в треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с Eu-призмами, B_2 – в треугольниках, связывающих между собой витые колонки из $\text{Al}(\text{Ga})$ -октаэдров [12,13].

Кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ с примесью 0.2% Tb^{3+} были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Это прозрачные, хорошо ограненные кристаллы с размерами 0.5–2 mm. Измерения спектров ЭПР ионов Tb^{3+} были проведены на спектрометрах 3-сантиметрового и 8-миллиметрового диапазонов в интервале температур 4–60 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр ЭПР от ионов тербия был обнаружен при низкой температуре вначале в 8-миллиметровом, а затем – 3-сантиметровом диапазоне. Спектр состоит из четырех линий сверхтонкой структуры, которые представлены на рис. 1,а для кристалла $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и рис. 1,б для кристалла $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

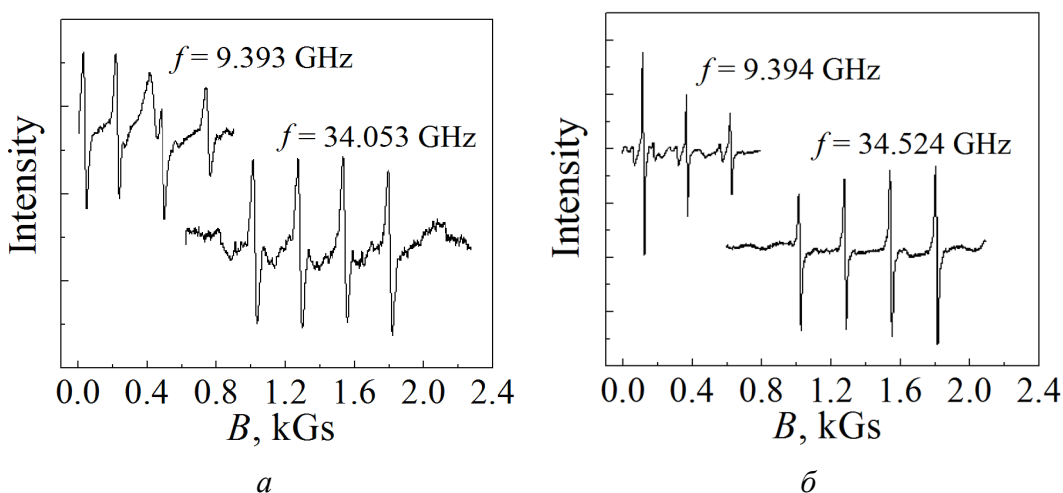


Рис. 1. Спектры ЭПР иона Tb^{3+} в кристаллах $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (б) на двух частотах

Угловые зависимости спектров показали, что при всех углах наблюдается один спектр, как и для других редкоземельных ионов, внедренных в исследуемые кристаллы [19–24]. Таким образом, ионы Tb^{3+} замещают ионы Eu^{3+} в обеих матрицах. Симметрия узла, в который попадают ионы трехвалентного тербия, D_3 , его электронная конфигурация $4f^8$. Основной мультиплет 7F_6 расщепляется в тригональном поле на 6 синглетов и 4 дублета. Конфигурация кристаллического поля такова, что самыми нижними по энергии оказываются два синглета с небольшим расщеплением, между которыми наблюдаются переходы. Для описания спектров использован спиновый гамильтониан следующего вида [25,26]:

$$H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x, \quad (1)$$

где электронный спин $S = 1/2$, ядерный спин $I = 3/2$, g – эффективный g -фактор, β – магнетон Бора, A – константа сверхтонкого взаимодействия, Δ – параметр, характеризующий расщепление синглетов при нулевом магнитном поле.

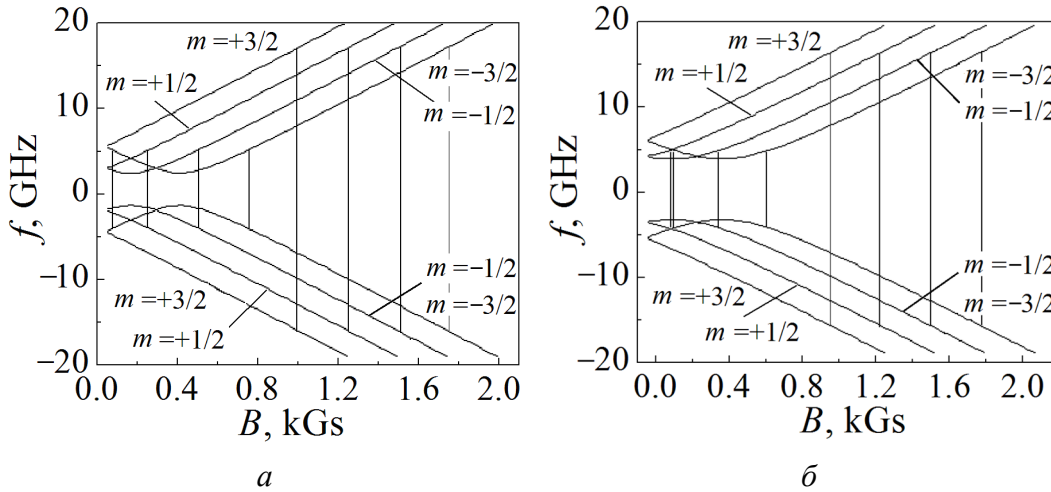


Рис. 2. Энергетические уровни основного состояния иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ (a) и $EuAl_3(BO_3)_4$ (б) в зависимости от магнитного поля. Показаны переходы между уровнями сверхтонкой структуры в 8-миллиметровом и 3-сантиметровом диапазонах

Собственные значения спинового гамильтониана (1) для произвольной ориентации магнитного поля вычисляются по формуле

$$E = \pm 1/2 \left[(g\beta H \cos \Theta + Am)^2 + \Delta^2 \right]^{0.5}, \quad (2)$$

где m изменяется от $+3/2$ до $-3/2$. Энергетические уровни в кристалле $EuGa_3(BO_3)_4$ показаны на рис. 2,a.

Когда магнитное поле направлено вдоль оси $Z(C_3)$, переходы осуществляются при условии

$$h\nu = \left[(g\beta H_z + Am)^2 + \Delta^2 \right]^{0.5}. \quad (3)$$

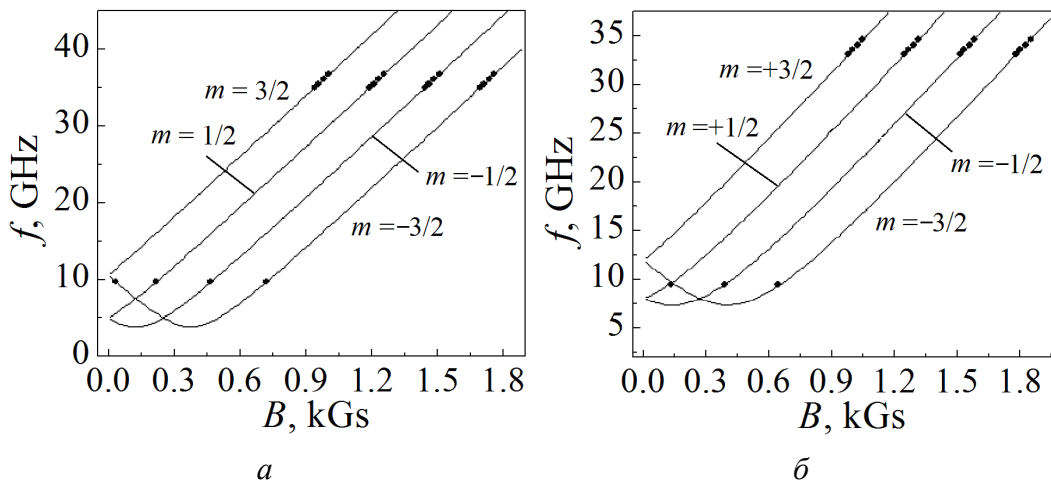


Рис. 3. Зависимости резонансных частот переходов между компонентами сверхтонкой структуры иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ (a) и $EuAl_3(BO_3)_4$ (б)

Для правильного определения параметров измерения проводили на нескольких частотах. Особенности используемого спектрометра не позволяют изменять частоту измерений в больших пределах. В 3-сантиметровом диапазоне это была одна частота, в 8-миллиметровом имелась возможность в небольших пределах перестроить частоту и провести измерения на четырех частотах. Вычисляя параметры, полученные значения частоты и магнитного поля для каждой сверхтонкой линии подставляли в уравнение (3) и проводили подгонку. На рис. 3 показаны зависимости резонансных частот переходов от величины магнитного поля между компонентами сверхтонкой структуры иона Tb^{3+} в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$.

Параметры спинового гамильтониана приведены в таблице.

Кристалл	g	Δ	A	ν_1	ν_2
		GHz			
$EuAl_3(BO_3)_4$	17.064 ± 0.019	7.333 ± 0.016	6.231 ± 0.012	7.967	11.879
$EuGa_3(BO_3)_4$	17.664 ± 0.011	3.891 ± 0.035	6.251 ± 0.012	5.094	10.279

В последних двух столбцах таблицы указаны частоты переходов, которые могут наблюдаться в нулевом магнитном поле:

$$h\nu_1(\pm 3/2) = [9/4A^2 + \Delta^2]^{0.5}, \quad h\nu_2(\pm 1/2) = [1/4A^2 + \Delta^2]^{0.5}.$$

Если обратить внимание на спектр иона Tb^{3+} в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$, то можно отметить, что в низкочастотной части спектра вместо ожидаемых четырех линий поглощения наблюдается только три. Это объясняется случайным совпадением двух переходов $m = -3/2$ и $m = +1/2$, которые схематически показаны на рис. 2,б. Пересечение происходит при условии $h\nu = (A^2 + \Delta^2)^{0.5}$.

Редкоземельные ионы, у которых $4f$ -оболочка не заполнена, сильно связаны с колебаниями решетки (кроме иона Gd^{3+} с конфигурацией $4f^7$) [28]. В результате они имеют короткие времена спин-решеточной релаксации, и спектры ЭПР от них фиксируются только при низкой температуре. Зависимость ширины линии от температуры дает возможность определить времена спин-решеточной релаксации и установить ее механизмы. Измерения температурной зависимости ширины линии были проведены в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 . Ширину линии измеряли по расстоянию между экстремальными значениями производной линии поглощения. Спин-фононный вклад в ширину линии определяли, вычитая из общей величины ширину температурно-независимой части, которой является ширина линии при температуре жидкого гелия.

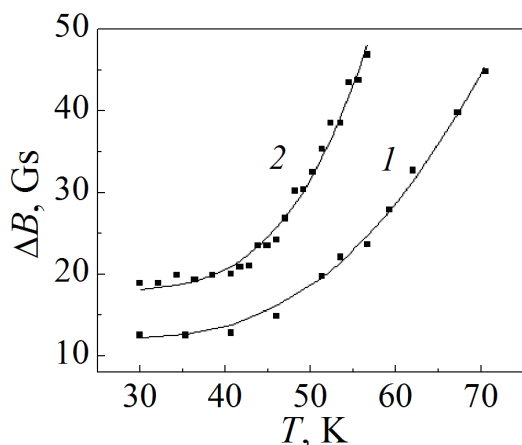


Рис. 4. Зависимости ширины линии ЭПР иона Tb^{3+} от температуры в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ (кривая 1) и $EuGa_3(BO_3)_4$ (кривая 2)

Зависимости ширины линии от температуры представлены на рис. 4 для обоих кристаллов. Они хорошо описываются экспоненциальными функциями:

$$\Delta B = 12 + 1.4 \cdot 10^3 \exp(-262/x) \text{ для } EuAl_3(BO_3)_4,$$

$$\Delta B = 24 + 9.43 \cdot 10^2 \exp(-175/x) \text{ для } EuGa_3(BO_3)_4.$$

Обычно величина Δ указывает на наличие в энергетическом спектре иона уровня энергии, который участвует в релаксации Аминова–Орбаха. Но мы полагаем, что полученная в результате подгонки экспериментальных данных величина Δ является усредненной, поскольку в релаксации при температурах до 65 К могут участвовать и другие уровни энергии мультиплета. Из литературных данных известен энергетический спектр иона Tb^{3+} в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $TbAl_3(BO_3)_4$ [27]. Мультиплет 7F_6 расщепляется в тригональном поле на 6 синглетов и 4 дублета:

$$0, 0, 205(d), 227, 250(d), 311(d), 330, 380(d), 415 \text{ для } YAl_3(BO_3)_4,$$

$$0, 0, 217(d), 275, 271(d), \dots, 436, 472(d), \dots \text{ для } TbAl_3(BO_3)_4.$$

Здесь экспериментально определенные уровни энергии указаны в cm^{-1} . Поскольку температура Дебая для исследуемых кристаллов порядка 400 К [29], большинство уровней энергии расположены в пределах фононного спектра и могут вносить свой вклад в скорость спин-решеточной релаксации, определяющей температурную зависимость ширины линии.

Заключение

Таким образом, в кристаллах $EuAl_3(BO_3)_4$ и $EuGa_3(BO_3)_4$, допированных тербием, были обнаружены ионы Tb^{3+} . Как следует из угловых зависимостей спектра ЭПР, ион трехвалентного тербия замещает в решетке ион трехвалентного европия. Измерения, проведенные на существенно отличающихся частотах, позволили определить энергетическое расстояние между двумя синглетами основного состояния иона Tb^{3+} , g-факторы, параметры сверхтонкого расщепления, а также рассчитать зависимость энергетических уров-

ней от магнитного поля. Показано, что температурная зависимость ширины линии может быть описана экспоненциальной функцией, характерной для процессов Аминова–Орбаха.

1. *J. Liu, Y. Wan, X. Tian, Z. Zhou, W. Han, J. Li, H. Zhang, J. Wang*, Applied Physics **B111**, 233 (2013).
2. *D. Jaque, J. Capmany, J. García Solé*, Applied Physics Letters **75**, 325 (1999).
3. *W. Liang, X.H. Zhang, J. Xia, G.Y. Jin, L.J. Xu, G.C. Sun, Z.M. Zhao*, Lazer Phys. **21**, 861 (2011).
4. *P. Wang, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper*, Opt. Commun. **174**, 467 (2000).
5. *P.A. Burns, J.M. Dawes, P. Dekker, J.A. Piper, J. Li, J.Y. Wang*, Opt. Commun. **207**, 315 (2002).
6. *N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov*, Opt. Mater. **30**, 161 (2007).
7. *Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi, J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
8. *V.A. Bedarev, M.I. Paschenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.L. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov*, Low Temp. Phys. **41**, 534 (2015).
9. *A.I. Begunov, A.A. Demidov, I.A. Gudim, E.V. Eremin*, JETP Lett. **97**, 528 (2013).
10. *R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B81**, 220402 (2010).
11. *A.M. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, A.P. Pyatakov, A.K. Zvezdin*, Phys. Rev. **B89**, 014418 (2014).
12. *N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
13. *L.I. Al'shinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko*, Kristall Tech. **14**, 897 (1979).
14. *E.L. Belokoneva, L.I. Al'shinskaya, M.A. Simonov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, N.V. Belov*, J. Struct. Chem. **19**, 332 (1978).
15. *E. Beregi, A. Watterich, J. Madarász, M. Tóth, K. Polgár, J. Cryst. Growth* **237–239**, 874 (2002).
16. *E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko, D.A. Ksenofontov*, Opt. Mater. **49**, 304 (2015).
17. *K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu*, Phys. Rev. **B83**, 180417(R) (2011).
18. *N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev*, JETP Lett. **99**, 67 (2014).
19. *A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov*, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
20. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
21. *A.D. Prokhorov, I.N. Krygin, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **A206**, 2617 (2009).
22. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, J. Magn. Magn. Mater. **323**, 1546 (2011).
23. *A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak*, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).

24. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Low Temp. Phys.* **40**, 730 (2014).
25. J.S. Griffith, *Phys. Rev.* **132**, 316 (1963).
26. P.A. Forrester, C.F. Hempstead, *Phys. Rev.* **126**, 923 (1962).
27. A. Baraldi, E. Buffagni, R. Capelletti, M. Mazzera, I. Földvári, E. Beregi, N. Magnani, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **15**, 012034 (2010).
28. С.А. Альтиулер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
29. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, A. Mazur, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, V. Dyakonov, J. Lančok, A.D. Prokhorov, *J. Alloys Compd.* **765**, 710 (2018).

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

THE GROUND STATE OF THE Tb³⁺ ION IN VAN VLECK PARAMAGNETS EuAl₃(BO₃)₄ AND EuGa₃(BO₃)₄

New data on the state of the Tb³⁺ impurity ions in the EuAl₃(BO₃)₄ and EuGa₃(BO₃)₄ single crystals were obtained when studying the spectra of electron paramagnetic resonance in two frequency ranges of 3 cm and 8 mm. Tb³⁺ ions have been shown to replace europium trivalent ions. The configuration of the crystal field is that the lowest energy levels are two closely spaced singlets. The observed spectrum is described by the spin Hamiltonian $H = g\beta H_z S_z + AS_z I_z + \Delta S_x$, where $g = 17064 \pm 0.019$, $A = (6.231 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (7.333 \pm 0.016)$ GHz for Tb³⁺ in EuAl₃(BO₃)₄ and $g = 17.664 \pm 0.011$, $A = (6.251 \pm 0.012)$ GHz, $\Delta = (3.891 \pm 0.035)$ GHz for Tb³⁺ in EuGa₃(BO₃)₄. It is shown that the temperature dependence of the line width can be described by an exponential function characteristic of Aminov–Orbach processes.

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

Fig. 1. EPR spectra of the Tb³⁺ ion in the EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals at two frequencies

Fig. 2. Energy levels of the ground state of the Tb³⁺ ion in EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals with respect to the magnetic field. The transitions between the levels of superfine structure in the 8-mm and 3-cm ranges are shown

Fig. 3. Dependencies of the resonant frequencies of transitions between the components of the hyperfine structure of the Tb³⁺ ion in EuGa₃(BO₃)₄ (a) and EuAl₃(BO₃)₄ (b) crystals

Fig. 4. Temperature dependencies of the EPR line width of the Tb³⁺ ion in the EuAl₃(BO₃)₄ (curve 1) and EuGa₃(BO₃)₄ (curve 2) crystals