

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

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

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ЭПР ИОНА Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $YGa_3(BO_3)_4$

¹Institute of Physics AS CR, Prague, Czech Republic

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

Статья поступила в редакцию 4 мая 2020 года

Представлены результаты исследования основного состояния ионов эрбия в кристаллах $YGa_3(BO_3)_4$. Спектр ЭПР иона Er^{3+} , который замещает ионы иттрия в кристалле и расположен в слегка искаженной призме из шести ионов кислорода, измерялся в диапазонах 3 см и 8 мм. Определены параметры спинового гамильтонiana, описывающего сильно анизотропное поведение спектра: $g_{\parallel} = 1.269$ (1), $g_{\perp} = 9.34$ (6), $A_{\parallel} = 47.7$ (5) MHz, $A_{\perp} = 320$ (9) MHz. Механизм спин-решеточной релаксации Орбаха–Аминова, приводящий к уширению линий ЭПР, позволил определить энергию ближайшего возбужденного состояния в спектре иона Er^{3+} , равную 65 см⁻¹.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, мультиферроик, редкая земля, алюмоборат, галлоборат, спиновый гамильтониан

Введение

Современное научное и прикладное материаловедение требует появления новых материалов с желаемой комбинацией функциональных свойств, а также улучшения и оптимизации физических параметров и структурных качеств известных материалов. Редкоземельные бораты известны хорошими люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, высокой термической, химической и механической стабильностью. Слабо взаимодействующие легирующие ионы редкоземельных элементов способствуют тому, что бораты являются основой компактных лазеров. Интерес к малогабаритным лазерам с накачкой светодиодами зелено-синего спектра стимулирует исследования новых твердотельных лазерных систем на основе нелинейных кристаллов [1–3]. Возможное легирование кристаллов как редкоземельными ионами, так и ионами группы железа делает их привлекательными объектами с точки зрения магнетизма, поскольку взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к ряду особенностей магнитных свойств. Например, взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $GdFe_3(BO_3)_4$ приводит к антиферромагнитному упорядочению при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой отвечает за спин-переориен-

тационный переход при 10 К [4,5]. В кристаллах $TbAl_3(BO_3)_4$ при температуре 0.4 К наблюдался фазовый переход в магнитоупорядоченную фазу [6]. В кристаллах $HoAl_3(BO_3)_4$ обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [7,8]. Серия работ посвящена исследованию спектров ЭПР в боратах алюминия [9–21].

Кристаллы $ReGa_3(BO_3)_4$, которые, по данным работ [22–26], относятся к той же пространственной группе $R32$, что и алюмобораты, изучены значительно меньше. Недавно был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект в кристаллах $HoGa_3(BO_3)_4$ [27], который сравним с аналогичным эффектом в алюмоборате гольмия. Таким образом, исследование различных свойств $ReGa$ -боратов представляет интерес не только в познавательном плане, но и с точки зрения практического применения в области лазерной и нелинейной оптики и спинtronики.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств основного состояния ионов Er^{3+} , легирующих кристаллы $YGa_3(BO_3)_4$ методом ЭПР.

Образцы и методика эксперимента

Кристаллы семейства боратов, такие как $ReM_3(BO_3)_4$ (где Re – редкоземельный металл или иттрий, а M – трехвалентные ионы Al , Ga , Fe , Sc , Cr) кристаллизуются в структуре хантита $CaMg_3(BO_3)_4$ с пространственной группой $R32$. На рис. 1 показан фрагмент кристаллической структуры $YGa_3(BO_3)_4$. Элементарная ячейка бората алюминия содержит $Z = 3$ формульных единиц. Координационные многоугольники Y^{3+} , Ga^{3+} и B^{3+} представляют собой соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные атомами кислорода. Редкоземельные ионы расположены вдоль оси C_3 в слегка искаженных призмах с верхними треугольниками, повернутыми относительно нижних. Ионы Ga^{3+} находятся в кислородных октаэдрах, которые связаны по краям, образуя скрученные столбцы вдоль оси C_3 . Атомы $B1$ и $B2$ расположены в кислородных треугольниках двух типов: $B1$ – в треугольниках, перпендикулярных тройным осям и чередующихся с Y -призмами; $B2$ –

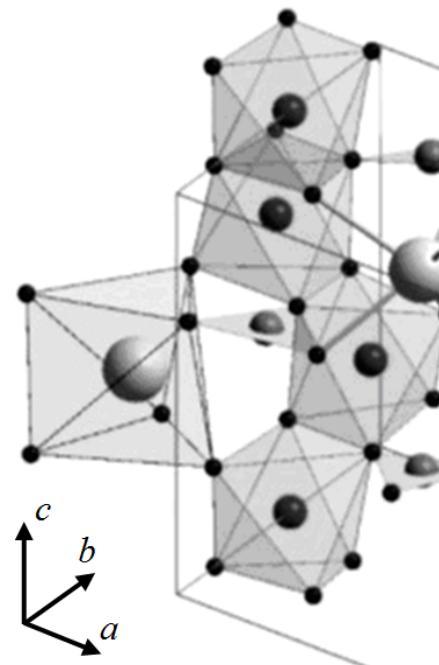


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры кристалла $YGa_3(BO_3)_4$. Ион Y^{3+} находится в треугольной призме, ионы Ga^{3+} – в слегка искаженном октаэдре

в треугольниках, соединяющих витые столбцы Ga-октаэдров. Кристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные 0.2% Er^{3+} , были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовали $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$. Рост происходил за счет охлаждения раствора от 900 до 700°C со скоростью 2°C в час. В результате были получены прозрачные ограненные кристаллы размером 0.5–1 mm. Спектры ЭПР измеряли в X- и Q-диапазонах при температурах 5–30 K.

Спектр ЭПР иона Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Трехвалентный ион Er^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, в которой самым низким по энергии является мультиплет $^4I_{15/2}$. Поскольку f -оболочка содержит нечетное число электронов, в кристаллическом поле $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит расщепление мультиплета на восемь крамерсовых дублетов, на самом низком из которых наблюдается сигнал ЭПР. На рис. 2, *a*

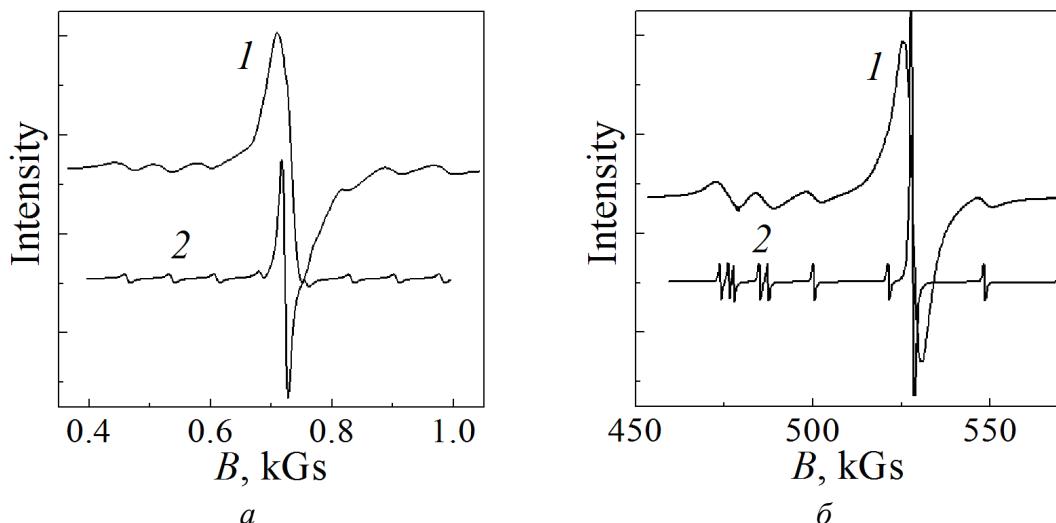


Рис. 2. Спектры ЭПР иона Er^{3+} в $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ для $B \perp C_3$ (*a*) и $B \parallel C_3$ (*б*): 1 – экспериментальный, 2 – рассчитанный на основе параметров, приведенных в таблице, с шириной линии 10 Gs

показан спектр Er^{3+} в ориентации, когда магнитное поле направлено перпендикулярно оси C_3 . Спектр состоит из центральной интенсивной линии поглощения, относящейся к четным изотопам эрбия, и восьми линий сверхтонкой структуры, вызванной взаимодействием электронного спина с магнитным моментом собственного ядра (спин 7/2) нечетного изотопа ^{167}Er (естественная распространенность – 22.82%). Спектр сильно анизотропный. На рис. 2, *б* показан спектр в ориентации, когда магнитное поле параллельно оси C_3 . Поведение в магнитном поле может быть описано спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ [28]:

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

где β – магнетон Бора; S, I – операторы соответственно электронного и ядерного спина; g – фактор спектроскопического расщепления; \mathbf{B} – вектор магнитной индукции; A – тензор сверхтонкого взаимодействия. Ядра эрбия кроме магнитного дипольного момента имеют небольшой квадрупольный момент, но в пределах точности эксперимента он не проявлялся, поэтому члены, описывающие взаимодействие с квадрупольным моментом, не включены в спиновый гамильтониан. На рис. 2 наряду с экспериментальными записями спектров показаны спектры, рассчитанные с помощью программы EasySpin [29] по параметрам, приведенным в таблице. Зависимости сверхтонких компонент от угла вблизи оси C_3 представлены на рис. 3. Необычное поведение сверхтонких компонент спектра обусловлено большой анизотропией g -фактора.

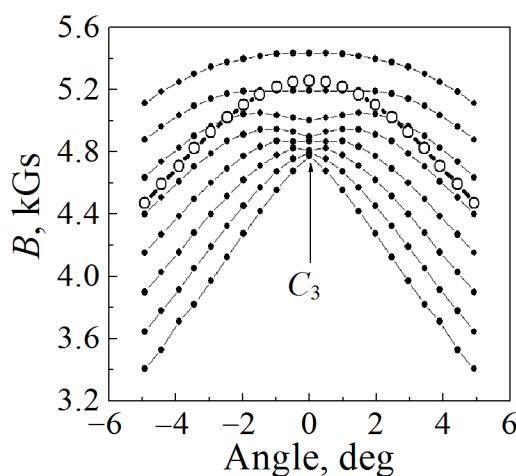


Рис. 3. Угловая зависимость резонансных полей ЭПР спектра Er^{3+} в $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ вблизи оси C_3 : • – резонансные линии от нечетного изотопа ^{167}Er ; ○ – угловая зависимость четного изотопа; $T = 15$ К

Таблица

Параметры спинового гамильтониана иона Er^{3+}
в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Кристаллы	Параметры Er^{3+}				
	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	$g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.331(3)	9.301(5)	47.1(5)	318.7(8)	0.98
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1.315(3)	9.327(5)	46.3(5)	318.5(8)	
$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$	1.269 (1)	9.34 (6)	47.7 (5)	320.9(8)	

Экспериментально определенные параметры гамильтониана приведены в таблице, в которой указаны данные [30] для двух изоморфных алюмоборатов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Соотношение $g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$ близко к единице, что свидетельствует об очень незначительном влиянии вышележащих мультиплетов иона Er^{3+} . Действительно, согласно данным работы [31] ближайший возбужденный мультиплет $^4I_{13/2}$ отстоит от основного на 6600 cm^{-1} .

Редкоземельные ионы, у которых незаполненная $4f$ -оболочка, сильно связаны с колебаниями решетки (кроме иона Gd^{3+} с конфигурацией $4f^5$). 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.

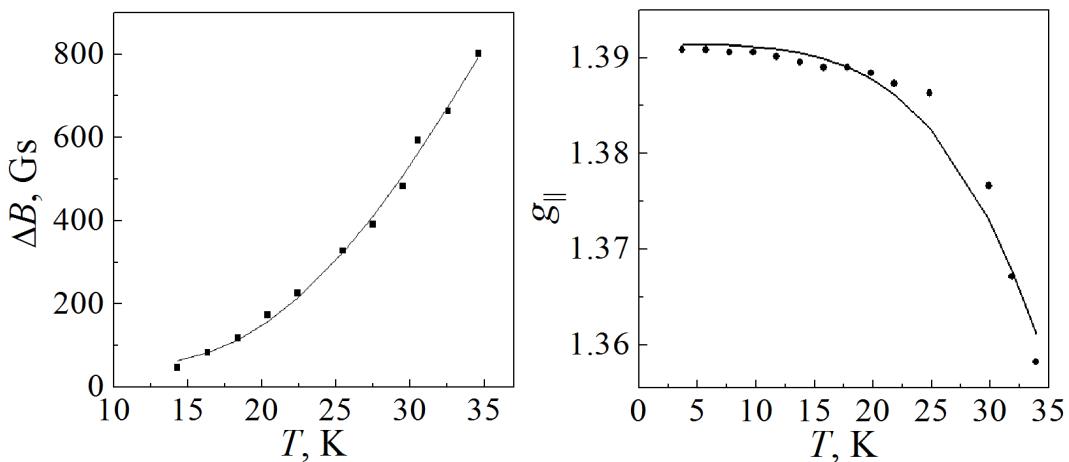


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЭПР ионов Er^{3+} в $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры в ориентации $B \parallel C_3$; $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$

Рис. 5. Температурная зависимость g_{\parallel} спектра ЭПР иона Er^{3+} в кристалле $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Сплошная линия пропорциональна T^4

Зависимость ширины линии от температуры в ориентации $B \parallel C_3$ представлена на рис. 4. Область наблюдения ограничена 35 К. Зависимость хорошо описывается экспоненциальной функцией $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$.

Величина $\Delta = 65 \text{ cm}^{-1}$ указывает на наличие в энергетическом спектре иона уровня энергии, который участвует в релаксации Орбаха–Аминова. Кроме уширения линии ЭПР наблюдается уменьшение g -фактора от температуры, которое представлено на рис. 5.

Обсуждение результатов

Экспериментальные значения g -факторов (таблица), судя по близким к единице соотношениям $g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$, определяются смешиванием состояний внутри мультиплета $^4I_{15/2}$ для иона Er^{3+} , а влияние вышележащих мультиплетов очень мало. Ввиду симметрии D_3 , в которой находятся ионы Er^{3+} , гамильтониан кристаллического поля содержит операторы O_4^3 , O_6^3 и O_6^6 , смешивающие волновые функции и отличающиеся на числа 3 и 6. В работе

[32] по известным параметрам кристаллического поля были вычислены g -факторы основного дублета иона Er^{3+} в кристалле $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, которые оказались равными $g_{\parallel} = 1.216$ и $g_{\perp} = 9.558$. Полученные экспериментальные значения в изоморфных кристаллах близки к расчетным величинам.

Наряду с уширением линии ЭПР при увеличении температуры наблюдается сдвиг ее в более высокие поля, т.е. происходит уменьшение g -факторов. Впервые такое явление было обнаружено в спектре иона Dy^{3+} в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [33]. На рис. 5 показана зависимость g_{\parallel} от температуры для иона Er^{3+} в кристалле $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Изменение магнитного момента основного состояния вызвано примешиванием возбужденных состояний через совместное действие зеемановского и орбитально-решеточного взаимодействий. Температурная зависимость сдвига линии ЭПР пропорциональна

$$T^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

в модели Дебая [34,35]. Так как температура Дебая для исследуемого кристалла равна 322 К [20,21], множитель при T^4 в используемом интервале температур практически не изменяется. При расчете температурного сдвига линии ЭПР необходимо учитывать возбужденные состояния редкоземельного иона. Чем меньше энергетическое расстояние до возбужденных уровней, тем больше температурный вклад. В исследуемом ионе ближайшие возбужденные состояния расположены довольно близко. На рис. 5 представлена подгоночная кривая, пропорциональная T^4 . Как видно, она достаточно хорошо описывает наблюдаемую температурную зависимость g -фактора.

Заключение

В данной работе проведено экспериментальное исследование статических и динамических характеристик ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия. Соотношение $g_{\parallel}A_{\perp}/g_{\perp}A_{\parallel}$ близко к единице, что свидетельствует об очень незначительном влиянии состояний возбужденных мультиплетов. Уширение линий поглощения при повышении температуры связано с сильным спин-фононным взаимодействием. Спин-решеточная релаксация хорошо интерпретируется с помощью процессов Орбаха–Аминова. Наблюдается уменьшение g -фактора при повышении температуры, которое обусловлено спин-фононным взаимодействием, пропорциональным T^4 .

1. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J.G. Sole, Y. Huang, A. Jiang, C. Tu, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 1171 (2001).
2. D. Jaque, O. Enguita, J. Garsia Sole, A.D. Jiang, Z.D. Luo, Appl. Phys. Lett. **76**, 2176 (2000).
3. A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, B. Wu, Appl. Phys. Lett. **84**, 2034 (2004).
4. A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova, J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 532 (2003).

5. S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, JETP **101**, 1098 (2005).
6. V.A. Bedarev, M.I. Pashchenko, M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, S.I. Gnatchenko, A.A. Zvyagin, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M.U. Gutowska, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Low Temperature Physics **41**, 534 (2015).
7. 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).
8. А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
9. A.A. Prokhorov, A.D. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A. Deyneka, Phys. Scr. **90**, 065804 (2015).
10. A.A. Prokhorov, L.P. Chernush, V. Babin, M. Buryi, D. Savchenko, J. Lancok, M. Nikl, A.D. Prokhorov, Opt. Mater. **66**, 428 (2017).
11. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, A.D. Prokhorov, J. Magn. Magn. Mater. **420**, 285 (2016).
12. J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda, J. Phys: Condens. Matter **15**, 539 (2003).
13. 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).
14. A.A. Prokhorov, J. Mater. Sci. **51**, 4762 (2016).
15. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson, M. Yamaga, T. Yosida, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1649 (1997).
16. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovacs, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3323 (2003).
17. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
18. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov, L.F. Chernysh, V. Dyakonov, H. Szymczak, Low Temp. Phys. **40**, 730 (2014).
19. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B251**, 201 (2014).
20. 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).
21. A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, T.N. Melnik, R. Minikayev, A. Mazur, V. Babin, M. Nikl, J. Lančok, A.D. Prokhorov, Sci. Rep. **9**, 12787 (2019).
22. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **31**, 179 (1995).
23. L.I. Alshinskaya, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, Krist. Tech. **14**, 897 (1979).
24. 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).
25. E. Beregi, A. Watterich, J. Madarász, M. Tóth, K. Polgár, J. Cryst. Growth **237–239**, 874 (2002).
26. E.Y. 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).
27. N.V. Volkov, I.A. Gudim, E.V. Eremin, A.I. Begunov, A.A. Demidov, K.N. Boldyrev, JETP Lett. **99**, 67 (2014).
28. С.А. Альтишулер, Б.М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Наука, Москва (1972).
29. S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. **178**, 42 (2006).

30. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, H. Szymczak, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 162 (2013).
31. M. Dammak, J. Alloys Compd. **393**, 51 (2005).
32. D. Jaque, J. Campany, Z.D. Luo, J. Garsia Solé, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9715 (1997).
33. M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Prokhorov, H. Szymczak, Phys. Rev **B62**, 5834 (2000).
34. C.A. Bates, H. Szymczak, Phys. Status Solidi **B74**, 225 (1976).
35. C.A. Bates, H. Szymczak, Z. Phys. **B28**, 67 (1977).

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

SUPER-FINE STRUCTURE OF EPR SPECTRUM OF Er^{3+} IN THE CRYSTALS OF $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$

The results of the study of the ground state of erbium ions in the crystals of $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ are reported. The EPR spectrum of the Er^{3+} ion that substitutes yttrium, being located in a slightly distorted prism formed by six oxygen ions, is measured within the ranges of 3 cm and 8 mm. The parameters of spin Hamiltonian related to strongly anisotropic behavior of the spectrum are estimated: $g_{\parallel} = 1.269 (1)$, $g_{\perp} = 9.34 (6)$, $A_{\parallel} = 47.7 (5)$ MHz, $A_{\perp} = 320 (9)$ MHz. The mechanism of spin-lattice relaxation by Orbach–Aminov that results in widening of EPR lines allows evaluation of the energy of the nearest neighbor excited state in the spectrum of the Er^{3+} ion as 65 cm^{-1} .

Keywords: EPR, multiferroics, rare-earth, aluminum borates, gallium borates, spin Hamiltonian

Fig. 1. Fragment of the crystal structure of the $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. The Y^{3+} ion is located in a triangular prism, the Ga^{3+} ions are located in a slightly distorted octahedron

Fig. 2. EPR spectrum of the Er^{3+} ion in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ for $B \perp C_3$ (*a*) and $B \parallel C_3$ (*б*): 1 – experiment, 2 – calculated with using the parameters listed in the table; the linewidth is 10 Gs

Fig. 3. Angular dependence of the resonance fields of the EPR spectra of Er^{3+} in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ in the vicinity of C_3 axis: • – resonance lines of the odd isotope of ^{167}Er ; ○ – angular dependence of the even isotope; $T = 15$ K

Fig. 4. Temperature dependence of the Er^{3+} ion line width in $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ in the orientation of $B \parallel C_3$; $\Delta B = 68.2 + 11.6 \cdot 10^3 \exp(-65/kT)$

Fig. 5. Temperature dependence of g_{\parallel} values obtained for Er^{3+} ions in the $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. The solid line is proportional to T^4