

ЭПР ионов марганца Mn^{2+} в монокристалле иттрий-алюминиевого бората $YAl_3(BO_3)_4$

© А. Воротынов, Г. Петраковский, Я. Шиян, Л. Безматерных, В. Темеров, А. Бовина, П. Алешкевич*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

* Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2006 г.
В окончательной редакции 15 июня 2006 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы монокристаллы $YAl_3(BO_3)_4$, допированные ионами марганца. Показано, что ионы марганца при малых концентрациях преимущественно занимают позиции ионов иттрия. Вид спектра магнитного резонанса однозначно свидетельствует о том, что ионы марганца при этом имеют валентность Mn^{2+} . Определены параметры спинового гамильтониана ионов Mn^{2+} в матрице $YAl_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре. По значению параметра тонкой структуры D и его знаку сделаны выводы о значительной величине кристаллического поля в позициях ионов иттрия и об анизотропии типа „легкая ось“.

Работа поддержана РФФИ (грант № 06-02-16255).

PACS: 76.30.-v, 76.30.Lh

1. Введение

Кристаллы, чьи магнитные подсистемы образованы ионами различных типов, обладают интересными магнитными свойствами. Эти свойства особенно проявляются в редкоземельных магнетиках, в которых $4f$ -ионы редкоземельных металлов взаимодействуют с $3d$ -ионами. Большинство ионов редкоземельных металлов сильно анизотропны, и магнитная анизотропия таких кристаллов, как правило, определяется конкуренцией анизотропных взаимодействий этих групп ионов.

Среди таких кристаллов можно выделить отдельный класс боратов со структурой природного минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$. Эти соединения не только интересны с точки зрения своих магнитных свойств, но и широко известны как многофункциональные материалы, имеющие хороший потенциал для приборостроения из-за высокой термической и химической устойчивости. Общая формула таких боратов $AM_3(BO_3)_4$, где A — редкоземельный металл, M — трехвалентный металл (Al, Ga, Cr, Fe, Sc) [1,2]. Среди них алюминиевые бораты $Al_3(BO_3)_4$ привлекают значительное внимание из-за своих люминесцентных свойств и возможного применения в лазерных технологиях.

Обладая большой твердостью, кристалл иттрий-алюминиевого бората $YAl_3(BO_3)_4$ негигроскопичен и химически стабилен и, как уже было упомянуто, имеет структуру хантита с соответствующей пространственной группой $R32$ [3]. Ион Y^{3+} может быть легко замещен другими ионами редкоземельных металлов, такими как Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Известно также, что $YAl_3(BO_3)_4$, допируемый ионами редкоземельных метал-

лов, является перспективным материалом для лазерных технологий [4–6].

В настоящей работе приводятся исследования электронного парамагнитного резонанса монокристалла $YAl_3(BO_3)_4$, допированного ионами марганца.

2. Синтез образцов и кристаллическая структура

Тригональные монокристаллы $YAl_3(BO_3)_4$, допированные марганцем, выращивались раствор-расплавным методом. Базовый раствор-расплав с широкой областью стабильности высокотемпературной тригональной фазы $YAl_3(BO_3)_4$ 85 wt.% $(Bi_2Mo_3O_{12} + 0.5Li_2MoO_4 + 2B_2O_3)$ + 15 wt.% $YAl_3(BO_3)_4$ массой 30 г готовился в платиновом тигле объемом 50 ml. Температура насыщения такого материала составляла 960–970°C. При температуре 1000°C в него добавляли трехокись марганца Mn_2O_3 . Ее молярное отношение к Al_2O_3 в первом эксперименте было выбрано равным 0.28, в последующих трех соответственно 0.42, 0.69 и 1.15. Даже при небольшом разбавлении высокотемпературной оставалась тригональная фаза, при этом температура насыщения с увеличением добавки Mn_2O_3 убывала.

После завершающей гомогенизации раствор-расплав охлаждали до температуры на 10–15°C ниже температуры насыщения, после чего погружали платиновый проволочный пробник. Спонтанно образовавшиеся на нем кристаллы далее разращались при плавном снижении температуры со скоростью 0.5°C/h в течение 48 h. Пробник с выросшими кристаллами извлекали из раствора-расплава и от конечной температуры роста

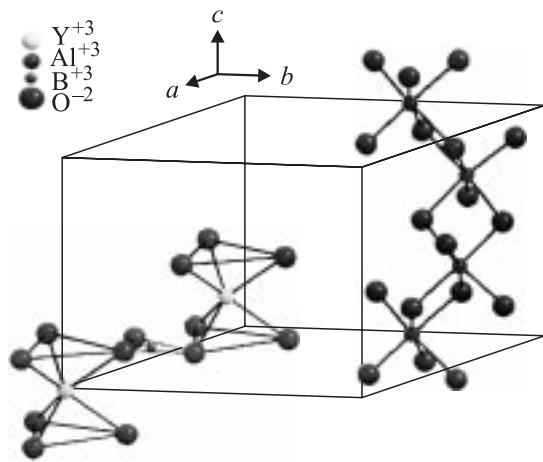


Рис. 1. Кристаллическая структура $YAl_3(BO_3)_4$. Показаны все атомы элементарной ячейки. Пространственная группа $R\bar{3}2$, $a = 9.295(3) \text{ \AA}$, $c = 7.243(2) \text{ \AA}$, $Z = 3$.

до комнатной он охлаждался вне печи. Прозрачные оранжево-красные кристаллы в форме прямых шестигонных призм имели размер 1–3 мм.

Характерно, что в внедрением в кристалл $YAl_3(BO_3)_4$ марганца оба параметра тригональной ячейки убывают. Так, для образца 4 с наибольшим содержанием марганца, $a = 9.276(2) \text{ \AA}$, $c = 7.206(2) \text{ \AA}$ (здесь и далее номера образцов соответствуют номерам ростовых экспериментов в порядке возрастания содержания марганца), в то время как для $YAl_3(BO_3)_4$ без примеси марганца $a = 9.295(3) \text{ \AA}$, $c = 7.243(2) \text{ \AA}$. На рис. 1 показаны основные элементы кристаллической структуры исследуемого кристалла.

Рассматривая вопрос о валентности и позиционном распределении марганца в выращенных кристаллах, отметим, что в [7] на основе спектров оптического поглощения и люминесценции тригональных кристаллов $GdGa_{0.5}Al_{0.5}(BO_3)_4$, допированных марганцем в аналогичных условиях раствор-расплавной кристаллизации, сделан вывод о стабилизации марганца в двух- и четырехвалентном состояниях. Более крупные ионы Mn^{2+} занимают позицию Gd^{3+} , а ближайшую к ней позицию Ga^{3+} или Al^{3+} соответственно Mn^{4+} .

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Измерения магнитного резонанса монокристалла $YAl_3(BO_3)_4$, допированного ионами марганца, производились на спектрометре ЭПР РЭ-1308 Q-диапазона, в магнитных полях до 14 кОе и комнатной температуре при различных ориентациях монокристалла относительно внешнего магнитного поля.

Типичный спектр магнитного резонанса для магнитного поля, параллельного тригональной оси кристалла c , показан на рис. 2. Наблюдаемые спектры характеризуются

ся пятью линиями тонкой структуры, каждая из которых расщеплена на шесть компонент сверхтонкой структуры, что типично для ионов марганца с электронной конфигурацией $3d^5$ (Mn^{2+} , электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$). При вращении магнитного поля в плоскости, содержащей ось c кристалла, наблюдается угловая зависимость резонансных полей линий тонкой структуры типа $H_{res} \sim D(3 \cos \theta - 1)$. При вращении магнитного поля перпендикулярно оси c кристалла положение резонансных полей линий тонкой структуры изотропно.

Ионы иттрия в кристаллической структуре $YAl_3(BO_3)_4$ окружены шестью атомами кислорода, формирующими тригональную дипирамиду с симметрией $3a$ (32 или $R\bar{3}m$). Локальные оси квантования для всех ионов расположены параллельно оси c кристалла. Ионы алюминия располагаются в искаженных октаэдрах из ионов кислорода с симметрией $9d$ (2 или $R\bar{3}2$). Локальные оси квантования этих октаэдров формируют

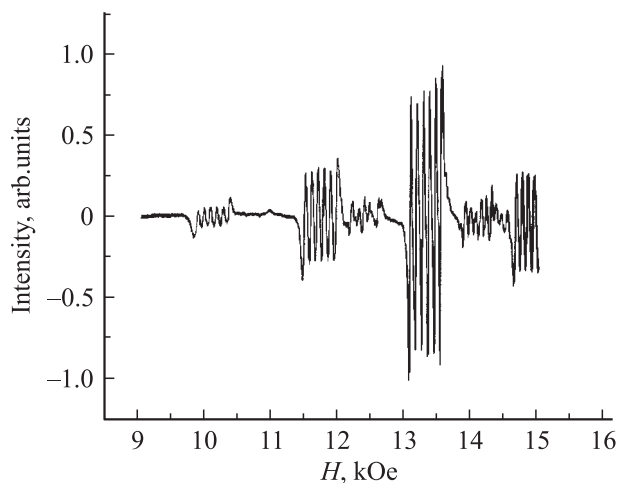


Рис. 2. Спектр магнитного резонанса в поле, параллельном оси c кристалла, при комнатной температуре ($\nu = 36 \text{ GHz}$).

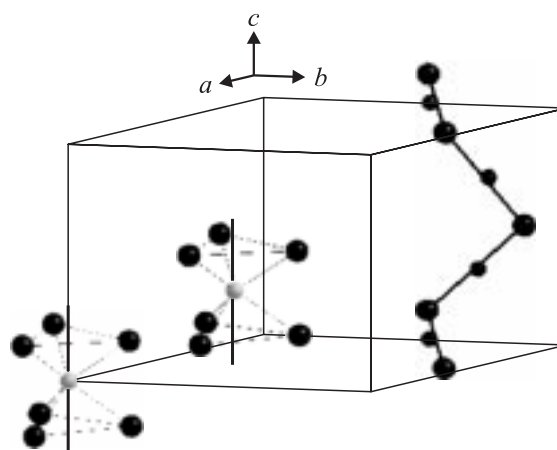


Рис. 3. Расположение локальных осей квантования (сплошные линии) для ионов в позициях иттрия и алюминия (обозначения ионов, как на рис. 1).

винтовую зигзаг-цепочку вдоль оси c кристалла (рис. 3). Таким образом, если предположить, что примесные ионы марганца замещают ионы алюминия, наблюдалось бы расщепление линий тонкой структуры спектров ЭПР при любой ориентации магнитного поля, отличной от $H \parallel c$. Такого расщепления линий тонкой структуры на спектрах ЭПР в промежуточных ориентациях магнитного поля не наблюдалось. Данный факт свидетельствует о том, что экспериментальные спектры ЭПР принадлежат ионам Mn^{2+} , располагающимся в позициях ионов иттрия.

В случаях преобладающей кубической симметрии с аксиальным искажением вдоль тригональной оси спиновый гамильтониан без учета сверхтонкой структуры имеет следующий вид [8]:

$$\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) - 2/3B_4 \left(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3 \right) + (B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0), \quad (1)$$

где $\beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S})$ — зеемановская энергия; β — магнетон Бора; \mathbf{H} — вектор напряженности магнитного поля; \mathbf{g} — фактор спектроскопического расщепления; \mathbf{S} — электронный спин; $2/3B_4 \left(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3 \right) + (B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0)$ — кристаллический потенциал, отражающий симметрию комплекса; O_2^0, O_4^0, O_4^3 — эквивалентные спиновые операторы, вид которых указан в [8]; B_2^0, B_4^0, B_4^3 — коэффициенты при этих операторах.

Уровни энергии и частоты хорошо разрешенных переходов были вычислены в работе [9] в предположении доминирующей роли зеемановского взаимодействия с использованием теории возмущений, включающей члены второго порядка по a и D и члены первого порядка по F , которые в общем случае малы ($A = 120B_4$, $F = 180B_4^0$ — параметры кубического кристаллического поля, $D = 3B_2^0$ — параметр тонкой структуры).

Хорошо разрешенные переходы имеют место при полях

$$\begin{aligned} M = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2: \quad g\beta H &= g\beta H_0 \pm \{2D(1 - 3\cos^2 \theta) - 2pa - Fq/6\} - 32\delta_1 + 4\delta_2 + \varepsilon_1; \\ M = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2: \quad g\beta H &= g\beta H_0 \pm \{D(1 - 3\cos^2 \theta) + 5/2pa + 5/24Fq\} + 4\delta_1 - 5\delta_2 + \varepsilon_2; \\ M = +1/2 \leftrightarrow -1/2: \quad g\beta H &= g\beta H_0 + 16\delta_1 - 8\delta_2 + \varepsilon_3. \end{aligned} \quad (2)$$

В этих формулах H есть магнитное поле, при котором наблюдается линия на частоте ν применяемого излучения, а $H_0 = h\nu/g\beta$ есть поле, при котором наблюдались бы линии, если бы все члены тонкой структуры были нулями.

Параметр p , фигурирующий в слагаемых (2), обусловлен кубическим полем и дается [10] уравнением $p = 1 - 5\varphi$, где $\varphi = l^2 m^2 + m^2 n^2 + n^2 l^2$; l, m, n — направляющие косинусы вектора H по отношению к осям

кубического кристаллического поля. Члены второго порядка, появившиеся за счет кубического поля, имеют вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= a^2 \{5/3\varphi(1 - 7\varphi)\} / g\beta H_0; \\ \varepsilon_2 &= -a^2 \{5/48(3 + 178\varphi - 625\varphi^2)\} / g\beta H_0; \\ \varepsilon_3 &= a^2 \{10/3\varphi(7 - 25\varphi)\} / g\beta H_0. \end{aligned} \quad (3)$$

В выражениях (2) через θ обозначен угол, который составляет поле \mathbf{H} с тригональной осью; кроме того, были использованы еще следующие сокращения:

$$q = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3,$$

$$\delta_1 = D^2 \cos^2 \theta \sin^2 \theta / g\beta H_0,$$

$$\delta_2 = D^2 \sin^4 \theta / 4g\beta H_0.$$

Используя значения резонансных полей для $H \parallel c$ и $H \perp c$, уравнения (2) и вычислительный математический пакет Maple, были получены следующие значения для параметров спинового гамильтониана:

$$g_{\parallel} = 1.9982 \pm 0.00005, \quad g_{\perp} = 1.9924 \pm 0.00005,$$

$$D = -783.7 \pm 0.1 \text{ Oe}, \quad |a| = 0.015 \pm 0.009 \text{ Oe},$$

$$|F| = 13.6 \pm 0.2 \text{ Oe}.$$

Величина сверхтонкого расщепления, усредненная для всех наблюдаемых переходов, составляет $|A_{\parallel}| = 95 \pm 4 \text{ Oe}$, $|A_{\perp}| = 91 \pm 5 \text{ Oe}$. Значение параметра тонкой структуры $|D|$ оказалось аномально большим по сравнению с типичными значениями для ионов Mn^{2+} [11]. Знак параметра тонкой структуры D оказалось возможным определить путем измерения относительных интенсивностей низкополевой и высокополевой линий тонкой структуры. При температуре жидкого гелия интенсивность низкополевой линии оказалась значительно больше интенсивности высокополевого перехода, что однозначно свидетельствует об отрицательном знаке параметра тонкой структуры.

Необходимо отметить, что на всех полученных спектрах наблюдались линии, интенсивность которых была на порядок меньше основных линий тонкой структуры. Кроме того, экстремумы угловой зависимости резонансных полей не совпадали с экстремумами основных линий тонкой структуры, и в промежуточных ориентациях магнитного поля наблюдалось расщепление этих линий. Сильное перекрытие этих слабых линий с основными линиями тонкой структуры не позволило провести их детальный анализ. Возможно, наличие дополнительных слабых линий в спектрах ЭПР исследуемого кристалла обусловлено небольшим количеством ионов Mn^{4+} , находящихся в позициях ионов алюминия.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что спектр магнитного резонанса соответствует двухвалентным ионам марганца, находящимся в позициях ионов иттрия в кристаллической решетке иттрий-алюминиевого бората, и описывается гамильтонианом вида $\mathcal{H} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) - 2/3B_4(O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3) + (B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0)$.

Параметры тонкой структуры $D = 3B_2^0 = -783.7 \pm 0.1$ Ое, определенный из спектров магнитного резонанса, снятых при различных ориентациях магнитного поля, оказался существенно больше типичных значений для ионов Mn^{2+} , что свидетельствует о значительной величине кристаллического поля. Анализ относительных интенсивностей линий крайних переходов в спектре магнитного резонанса указывает на наличие анизотропии типа „легкая ось“.

Список литературы

- [1] G. Blasse, A. Bril. Phys. Stat. Sol. **20**, 551 (1967).
- [2] В.И. Чани, М.И. Тимошечкин, К. Inoue, К. Шимакура, Т. Фукуда. Неорг. матер. **30**, 1570 (1994).
- [3] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Prog. Crystal Growth Charact. **31**, 179 (1995).
- [4] N.I. Leonyuk, E.B. Koropolina, K.L. Bray, D. Hansen. J. Crystal Growth **191**, 767 (1998).
- [5] A. Brenier. Opt. Commun. **141**, 221 (1997).
- [6] D. Jaque, J. Capmany, S. Garcia. Appl. Phys. Lett. **75**, 325 (1999).
- [7] А.С. Александровский, Л.Н. Безматерных, А.С. Крылов, В.Е. Темеров, С.А. Харламова. Люминесценция монокристаллов гадолиний-галлиевого бората, активированного марганцем. Тез. докл. VIII Междунар. школы-семинара по люминесценции и лазерной физике (ЛЛФ-2002). Иркутск (2002). С 11.
- [8] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитных резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [9] B. Bleaney, R.S. Trenam. Proc. Roy. Soc. A **223**, 1 (1954).
- [10] R. de L. Kronig, C.J. Bouwkamp. Physica's Grav. **6**, 290 (1939).
- [11] С.А. Альгшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.