

Широкополосная ЭПР-спектроскопия кристалла $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ © Г.С. Шакуров¹, Б.З. Малкин², Р.Г. Батулин², А.Г. Киямов²¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420027 Казань, Россия² Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия

e-mail: shakurov@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

В окончательной редакции 16.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

В диапазоне частот 70–180 GHz зарегистрированы спектры ЭПР примесных ионов Ho^{3+} в ориентированных монокристаллах SrY_2O_4 при температуре 4.2 К. Результаты измерений свидетельствуют о замещении ионами Ho^{3+} ионов Y^{3+} в структурно неэквивалентных позициях $R1$ и $R2$ с локальной симметрией C_3 . Определены величины g -факторов, постоянные сверхтонкой структуры и энергетические интервалы между основным и первым возбужденным невырожденными подуровнями основного мультиплета 5I_8 . Найденные характеристики основных состояний ионов Ho^{3+} (некрамерсовы дублеты с начальными расщеплениями 4.30 и 1.67 cm^{-1}) открывают возможность идентификации оптических спектров кристаллов $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}$ и спектров неупругого рассеяния нейтронов кристаллов SrHo_2O_4 .

Ключевые слова: сверхтонкое взаимодействие, редкоземельные ионы, спиновый гамильтониан, некрамерсов дублет.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51886.24-21

Введение

ЭПР-спектроскопия ионов Ho^{3+} в кристаллах представлена в относительно небольшом числе работ, поскольку в кристаллическом поле основное состояние иона Ho^{3+} с электронной конфигурацией $4f^{10}$ (некрамерсов ион) часто оказывается невырожденным, а энергия возбуждения ближайшего к основному состояния, как правило, превышает кванты коммерчески доступных спектрометров. В то же время, если спектры ЭПР иона Ho^{3+} удается зарегистрировать, то их идентификация не вызывает сложностей при наблюдении характерной сверхтонкой структуры (СТС), состоящей из восьми линий с большой константой СТС. В оптических спектрах разрешенная СТС иона Ho^{3+} на переходах $^5I_8 \leftrightarrow ^5I_{7,6}$ впервые наблюдалась М.Н. Поповой с соавторами [1]. Измерения спектров высокого разрешения позволили М.Н. Поповой впервые обнаружить и изучить дополнительную изотопическую структуру, обусловленную изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке, содержащей изотопы ^6Li и ^7Li , в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ [2]. В дальнейшем спектральные изотопические эффекты в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ были изучены методом широкополосной ЭПР-спектроскопии в работе [3]. Совместные исследования с М.Н. Поповой сверхтонких взаимодействий в кристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, эффектов, вызванных случайными деформациями, в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ и антипересечений электронно-ядерных уровней в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ показали, что широкополосная ЭПР-спектроскопия удачно дополняет оптическую спектроскопию высокого разрешения [3–6].

Кроме того, большой набор экспериментальных данных, полученных при совместных исследованиях, позволил выйти за рамки феноменологического описания спектров ЭПР с использованием эффективного спинового гамильтониана. Анализ данных спектроскопических исследований на основании рассмотрения гамильтониана, действующего в расширенном пространстве состояний парамагнитного иона и включающего взаимодействия различной физической природы, позволили получить параметры, характеризующие эти взаимодействия (в частности, параметры кристаллических полей и обменных взаимодействий). Таким образом, отмечая значительный вклад, который внесла группа М.Н. Поповой в спектроскопию ионов гольмия в кристаллах, подчеркнем, что сотрудничество с Институтом спектроскопии РАН позволило качественно поднять уровень исследований спектров ЭПР в Казанском федеральном университете и Казанском физико-техническом институте.

Настоящая работа посвящена широкополосной ЭПР-спектроскопии кристалла $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$. Это соединение из семейства оксидов стронция (бария)-редких земель различного состава, но имеющих идентичную квазиодномерную кристаллическую структуру. Оксиды SrR_2O_4 ($R = \text{Y}$, либо редкоземельный (РЗ) ион) имеют пространственную группу симметрии P_{nam} . Орторомбическая кристаллическая решетка с существенно различными величинами векторов трансляции в ab -плоскости и вдоль оси c (постоянные решетки $a \sim b$ примерно в три раза больше, чем $c \sim 0.34 \text{ nm}$) содержит четыре формульных единицы. R^{3+} -ионы находятся в двух структурно-неэквивалентных позициях, обозначаемых в литературе

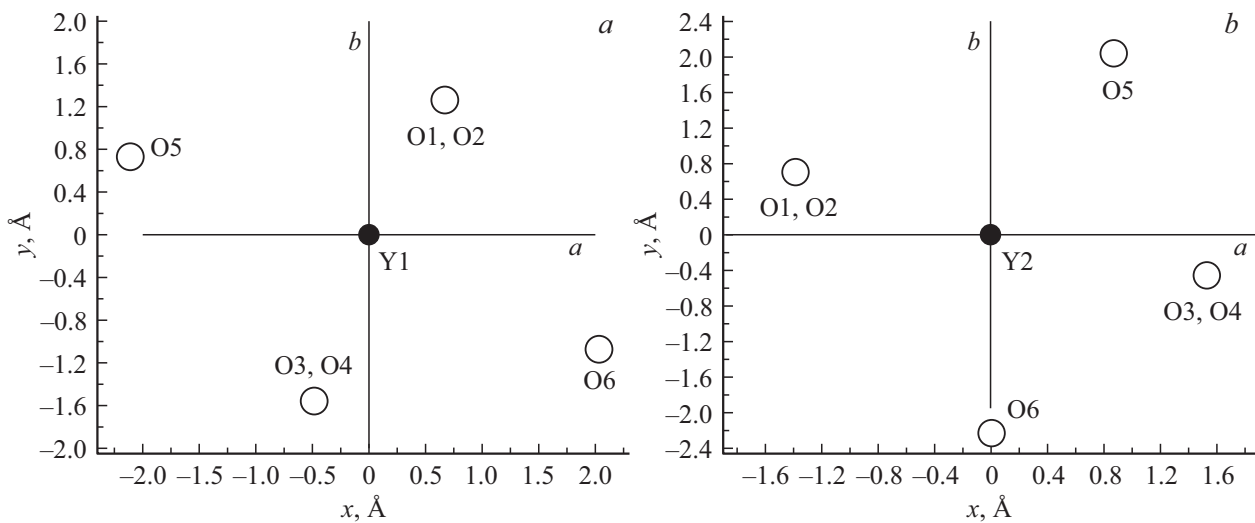


Рис. 1. Проекция ионов кислорода из ближайшего окружения ионов иттрия в позициях (а) $R1$ и (б) $R2$ на плоскость отражения (ab). Координаты ионов вдоль оси c равны $c/2$ (O1, O3), $-c/2$ (O2, O4) и нулю (O5, O6), c — постоянная решетки.

как $R1$ и $R2$, и образуют две пары зигзагообразных цепочек, содержащих по две распространяющиеся вдоль кристаллографической оси c ближайшие линейные цепочки ионов в узлах, связанных операцией инверсии [7]. Обе позиции, находящиеся внутри деформированных кислородных октаэдров (рис. 1), имеют локальную симметрию C_s . Таким образом, примесные РЗ ионы, замещающие ионы Y^{3+} в кристалле SrY_2O_4 , могут образовывать по два магнитно-неэквивалентных центра в позициях $R1$ и $R2$. Главные направления g -тензоров парамагнитных центров в этих позициях могут лежать в плоскости (ab), либо параллельны оси c . Ранее активированные ионами эрбия кристаллы SrY_2O_4 изучались методом ЭПР в работе [8], была обнаружена сильная анизотропия g -тензоров ионов Er^{3+} как в позициях $R1$, так и $R2$. Как было показано в [8], характер анизотропии (относительная величина аксиальной (вдоль оси c) компоненты и поперечных компонент g -тензора (в плоскости ab)) определяется соотношением параметров аксиальной и ромбической компонент кристаллического поля, т.е. в основном характеристиками искажений кислородных октаэдров, окружающих РЗ ион. В частности, поскольку кислородные октаэдры в позициях $R2$ отличаются сильным растяжением в направлении, параллельном плоскости (ab), отношение наибольшего g -фактора в плоскости к аксиальной компоненте для ионов Er^{3+} ($R2$), равное 3.86, существенно больше этого отношения, равного 0.54, в позиции $R1$ [8].

Магнитные и спектральные свойства магнитно-концентрированных РЗ оксидов SrR_2O_4 , BaR_2O_4 , являющихся геометрически фрустрированными магнетиками с конкурирующими магнитными взаимодействиями между РЗ ионами в зигзагообразных цепочках, интенсивно изучаются в течение последних 15 лет [7,9–11]. Тем не менее задачи, связанные с идентификацией электронной структуры РЗ ионов в структурно-неэквивалентных

позициях и формированием упорядоченных магнитных структур, остаются актуальными и в настоящее время.

Эксперименты и результаты измерений

Были исследованы два монокристалла с концентрациями гольмия 2.5 ат.% и 0.25 ат.%. Образец $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2.5 ат.%) был выращен в University of Warwick (Англия), второй кристалл выращен в Казанском федеральном университете. Методика выращивания оксидов SrR_2O_4 описана в работах [8,12]. Образцы были ориентированы с использованием рентгеновского дифрактометра.

Спектры ЭПР были получены на широкополосном спектрометре при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 1 Т [13]. Измерения выполнены при коллинеарной взаимной поляризации постоянного и переменного магнитных полей ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{B}_1$). Были обнаружены два кристаллографически различных центра иона Ho^{3+} .

Сигналы ЭПР центров $\text{Ho}1$, соотнесенных позиции $R1$ на основании обнаруженной для этих центров легкой магнитной анизотропии в направлении оси c , наблюдались при ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel c$. Измеренные спектры представлены на рис. 2, на рис. 3 построены частотно-полевые зависимости резонансных переходов. Линии ЭПР второго центра $\text{Ho}2$ наблюдались в интервале частот 70–150 GHz в магнитных полях $\mathbf{B} \perp c$, они имеют разрешенную СТС для обоих образцов с различными концентрациями примесных ионов и отличаются от спектров $\text{Ho}1$ наличием двух спектров, соответствующих двум магнитно-неэквивалентным позициям $R2$ ионов гольмия в элементарной ячейке кристаллической решетки. На рис. 4 представлен вид спектров ЭПР центров $\text{Ho}2$ на частотах 98 и 112.4 GHz, когда два магнитно-сопряженных спектра слиты (ориентации магнитных полей $\mathbf{B} \parallel b$). Для ориентации $\mathbf{B} \parallel b$ построена частотно-полевая зависимость (рис. 5), из сравнения

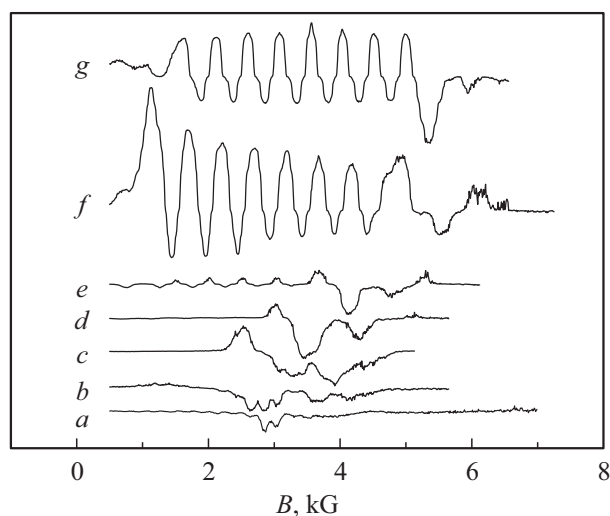


Рис. 2. Вид спектров ЭПР в кристалле $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2.5 at.%) для ориентации $\mathbf{B} \parallel c$. Частоты: *a* — 122 GHz, *b* — 126 GHz, *c* — 129 GHz, *d* — 132 GHz, *e* — 135 GHz, *f* — 144 GHz, *g* — 150 GHz.

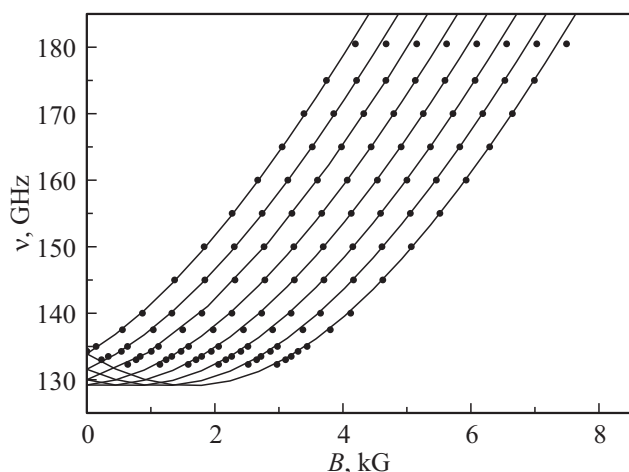


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов ионов Ho^{3+} в кристалле SrY_2O_4 (центры Ho1). Ориентация $\mathbf{B} \parallel c$. Символы — данные измерений, линии — результаты вычислений (см. уравнение (3)).

которой с соответствующей зависимостью для центров Ho1 (рис. 3) следует существенное различие (примерно в два раза) энергетических интервалов между основным и первым возбужденным состояниями ионов гольмия в кристаллических полях в центрах Ho1 и Ho2.

Из рис. 3 и 5 можно сделать вывод, что для центров Ho1 и Ho2 наблюдаемые спектры ЭПР обязаны резонансным переходам между основным и первым возбужденным синглетами (подуровнями основного мультиплетта ионов гольмия 5I_8 , полностью расщепленного в низко-симметричном кристаллическом поле). Поскольку вплоть до 630 GHz никаких других возбужденных уровней ионов гольмия зарегистрировано не было, резонансные переходы имеют место между под-

уровнями изолированных некрамерсовых квазидублетов. В таком случае имеется только одна неравная нулю компонента магнитного дипольного момента центров Ho1, направленная вдоль оси *c* [14]. Особенностью спектров ЭПР центра Ho1 было наблюдение большого числа спутников как вблизи основных линий СТС, так и перекрывающихся с ними (рис. 2) в образце с концентрацией 2.5 at.%. Наличие других типов одиночных центров, вызванных небольшим изменением кристаллического поля, кажется маловероятным, поскольку замещение $\text{Ho}^{3+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$ изовалентное. Можно сделать предварительный вывод, что при замещении ионов Y^{3+} ионами Ho^{3+} в позиции R1 кроме одиночных центров образуются парные центры со слабым взаимодействием между ионами. Об относительно слабом взаимодействии

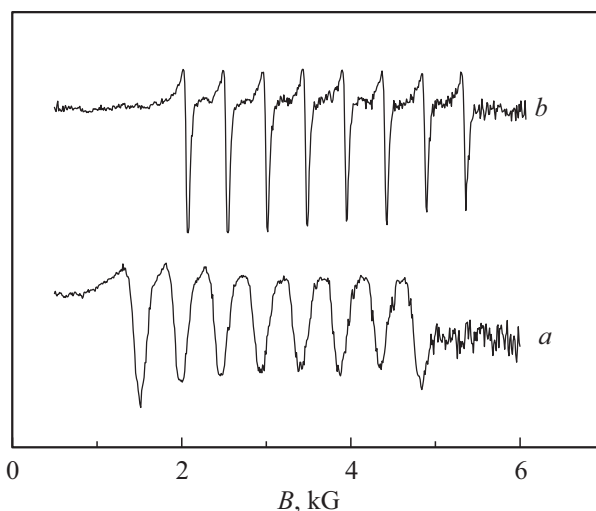


Рис. 4. Вид спектров ЭПР в кристалле *a* — $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2.5 at.%), частота 98 GHz, *b* — $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.25 at.%), частота 112.4 GHz. Ориентация $\mathbf{B} \parallel b$.

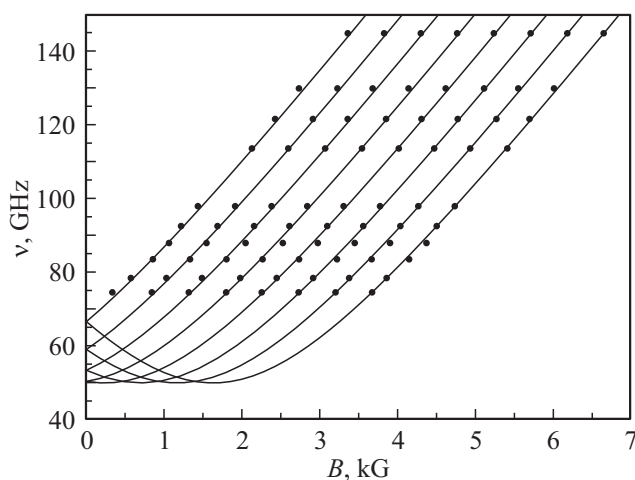


Рис. 5. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов ионов Ho^{3+} в кристалле SrY_2O_4 (центры Ho2). Ориентация $\mathbf{B} \parallel b$. Символы — эксперимент, линии — результаты вычислений в соответствии с уравнением (4).

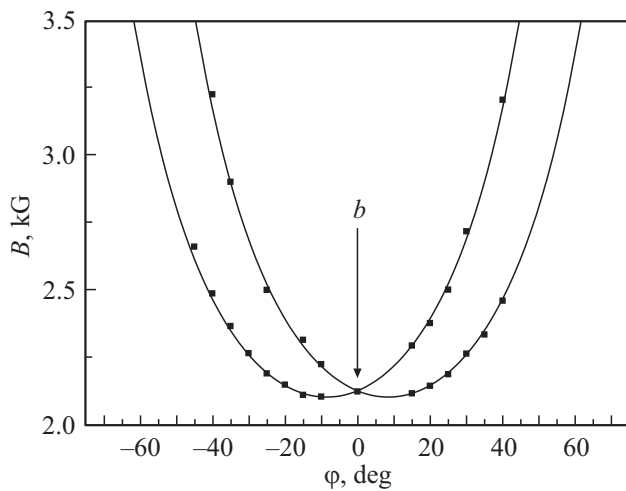


Рис. 6. Угловая зависимость резонансного магнитного поля в плоскости (ab) на частоте 113.7 GHz для низко-полевой сверхтонкой компоненты сигналов ЭПР ионов Ho^{3+} в центрах Ho2 в кристалле $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ (2.5 at.%). Символы — эксперимент, линии — аппроксимация функцией $B(\varphi) = B(\varphi_0) / \cos(\varphi \pm \varphi_0)$, где $\varphi_0 = 8.5^\circ$.

свидетельствует тот факт, что спутники находятся внутри СТС основных сигналов и имеют близкие величины начальных расщеплений квазидублетов. В частности, на частотах 146 и 150 GHz спутники хорошо видны на низко-полевой линии сверхтонкой структуры, а также наложены на линии основного спектра (рис. 2). На частотах ниже 132 GHz, где спектр одиночного иона Ho^{3+} уже не виден (рис. 2), высоко-полевые спутники продолжают регистрироваться. В нулевом магнитном поле минимальная энергия возбуждения парных центров составляет около 120 GHz. Возможность наблюдения сигналов ЭПР парных центров ионов Ho^{3+} в позициях R1 с магнитными моментами вдоль оси c обусловлена специфической квазиодномерной структурой кристаллической решетки SrY_2O_4 , в которой зигзагообразные цепочки ионов Y^{3+} образованы двумя близкими линейными цепочками, распространяющимися вдоль оси c и сдвинутыми относительно друг друга на половину постоянной решетки вдоль этой оси. В парных центрах Ho1-Ho1, образованных двумя близкими ионами в линейной цепочке, магнитные моменты параллельны вектору, соединяющему ионы. В этом случае диполь-дипольное взаимодействие имеет максимальную величину и приводит к регистрируемым изменениям спектра одиночных центров, тогда как в парных центрах Ho2-Ho2 с магнитными моментами в ab -плоскости диполь-дипольное взаимодействие существенно слабее, и регистрация спутников, которые не выходят за пределы ширины линий одиночных центров, оказывается невозможной.

Угловые диаграммы спектров ЭПР ионов Ho^{3+} в двух магнитно-неэквивалентных позициях Ho2 при вращении магнитного поля \mathbf{B} в плоскости (ab) показаны на рис. 6.

Для наглядности на графике представлена зависимость только низкополевой компоненты СТС. Угол отклонения направления поля с максимальным g -фактором от кристаллографической оси b составил ~ 8.5 градуса. При вращении в плоскости (bc) линии двух магнитно-неэквивалентных центров были слиты.

Обсуждение результатов

Пренебрегая ядерной зеемановской энергией во внешнем магнитном поле \mathbf{B} , энергией ядерного квадрупольного момента ионов гольмия и смешиванием волновых функций подуровней основного квазидублета с волновыми функциями возбужденных подуровней мультиплета 5I_8 , мы выполнили анализ результатов измерений, используя метод эффективного спинового гамильтониана [14]. В расчетах частотно-полевых зависимостей были использованы следующие ниже спиновые гамильтонианы (эффективный спин $S = 1/2$), определенные в декартовой системе координат ($z \parallel c$) в пространстве электронно-ядерных состояний, соответствующих электронному квазидублету и ядерному спину $I = 7/2$,

$$H_{S,\text{Ho1}} = \Delta_1 S_y + (A_1 I_z + g_1 \mu_B B_z) S_z \quad (1)$$

для ионов Ho^{3+} в центрах Ho1, и

$$H_{S,\text{Ho2}} = \Delta_2 S_{x'} + [A_2 I_{y'} + g_2 \mu_B B_\perp \cos(\varphi \mp \varphi_0)] S_{y'}, \quad (2)$$

для ионов Ho^{3+} в центрах Ho2, где S_α — компоненты эффективного спина, φ — угол между полем \mathbf{B}_\perp , перпендикулярным оси c , и осью b , оси y' лежат в плоскости (ab) и являются главными направлениями соответствующих g -тензоров (соответствующее главное значение равно g_2) для двух магнитно-неэквивалентных центров Ho2, отклоненными от оси b на угол $\pm\varphi_0$. Соответствующие зависимости резонансных частот ν от магнитного поля, параллельного оси c для ионов гольмия в позициях Ho1, либо параллельного оси b для ионов гольмия в позициях Ho2, определяются выражениями

$$2\pi\hbar\nu = [\Delta_1^2 + (A_1 m + g_1 \mu_B B_c)^2]^{1/2} \quad (3)$$

и

$$2\pi\hbar\nu = \{ \Delta_2^2 + [A_2 m' + g_2 \mu_B B_\perp \cos(\varphi)]^2 \}^{1/2} \quad (4)$$

для центров Ho1 и Ho2 соответственно, где m и m' определяют проекции ядерного спина ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$) на направление электронного магнитного момента соответствующего центра. Величина угла $\varphi_0 = 8.5^\circ$ была найдена из результатов измерений зависимостей резонансных магнитных полей в ab -плоскости на фиксированной частоте ν переменного магнитного поля от угла φ (рис. 6), которые были воспроизведены с хорошей точностью функцией

$$B(\varphi) = \{ [(2\pi\hbar\nu)^2 - \Delta_2^2]^{0.5} - A_2 m' \} / g_2 \mu_B \cos(\varphi \pm \varphi_0). \quad (5)$$

Полученные в результате моделирования частотно-полевых зависимостей величины начальных расщеплений квазидублетов Δ_1, Δ_2 , g -факторов g_1, g_2 и постоянных сверхтонкого взаимодействия A_1 и A_2 для ионов гольмия в центрах Ho1 и Ho2 равны Ho1: $\Delta_1 = 129.1 \text{ GHz} = 4.303 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = 15.71$, $A_1 = 10.15 \text{ GHz} = 0.338 \text{ cm}^{-1}$; Ho2: $\Delta_2 = 50 \text{ GHz} = 1.667 \text{ cm}^{-1}$, $g_2 = 19.31$, $A_2 = 12.6 \text{ GHz} = 0.42 \text{ cm}^{-1}$.

Результаты вычислений резонансных магнитных полей в соответствии с выражениями (3), (4), представленные сплошными линиями на рис. 3 и 5, хорошо согласуются с данными измерений. Следует заметить, что найденные в настоящей работе g -факторы и ориентации магнитных моментов ионов Ho^{3+} в позициях R1 и R2 вдоль кристаллографических осей c и b соответственно согласуются с результатами, ранее полученными из анализа спектров неупругого рассеяния нейтронов в изоструктурном кристалле SrHo_2O_4 в работе [11].

Заключение

Основным результатом представленных в настоящей работе измерений спектров ЭПР ориентированных монокристаллов $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$ является определение спектральных и магнитных характеристик примесных ионов Ho^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в двух структурно неэквивалентных позициях с одинаковой локальной симметрией C_s , но существенно различающихся степенью деформации кислородных октаэдров, окружающих трехвалентные катионы. Найденные величины начальных расщеплений и g -факторов для основных некрамерсовых квазидублетов могут быть непосредственно сопоставлены данным, получаемым методами магнетометрии, оптической и нейтронной спектроскопии в разбавленных и концентрированных кристаллах $\text{Sr}(\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{O}_4$, и послужить основой для развития микроскопической теории синглетного магнетизма в этих фрустрированных магнетиках.

Благодарности

Авторы благодарны О.А. Петренко за предоставленный для измерений спектров ЭПР ориентированный образец $\text{SrY}_{1.95}\text{Ho}_{0.05}\text{O}_4$.

Финансирование работы

Работа Г.С.Ш. (измерения спектров ЭПР) выполнена в КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН в рамках Госзадания, работа Б.З.М., Р.Г.Б. и А.Г.К. в КФУ (выращивание и ориентирование монокристаллов $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}$, анализ результатов измерений) поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00244).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.I. Agladze, M.N. Popova. Solid State Commun., **55**(12), 1097 (1985). DOI: 10.1016/0038-1098(85)90141-3
- [2] N.I. Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin, V.J. Egorov, M.A. Petrova. Phys. Rev. Lett., **66**(4), 477 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.477
- [3] G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. Appl. Magn. Reson., **28**(3–4), 251 (2005). DOI: 10.1007/BF03166760
- [4] D.S. Pytalev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, S.L. Korableva. Phys. Rev. B., **86**(11), 115124 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.115124
- [5] G.S. Shakurov, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk. Phys. Chem. Chem. Phys., **16**(45), 24727 (2014). DOI: 10.1039/C4CP03437F
- [6] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, B.Z. Malkin, N.M. Abishev. Phys. Rev. B., **99**(4), 041105 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.99.041105
- [7] H. Karunadasa, Q. Huang, B.G. Ueland, J.W. Lynn, P. Schiffer, K.A. Regan, R.J. Cava. Phys. Rev. B., **71**(14), 144414 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.144414
- [8] B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, I.E. Mumdzhi, D.G. Zverev, R.V. Yusupov, I.F. Gilmudtinov, R.G. Batulin, B.F. Gabbasov, A.G. Kiiamov, D.T. Adroja, O. Young, O.A. Petrenko. Phys. Rev. B., **92**(9), 094415 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.094415
- [9] O.A. Petrenko. Low Temp. Phys., **40**(2), 106 (2014). DOI: 10.1063/1.4865556
- [10] O. Young, G. Balakrishnan, P. Manuel, D.D. Khalyavin, A.R. Wildes, O.A. Petrenko. Crystals., **9**(10), 488 (2019). DOI: 10.3390/cryst9100488
- [11] A. Fennell, V.Y. Pomjakushin, A. Uldry, B. Delley, B. Prevost, A. Desilets-Benoit, A.D. Bianchi, R.I. Bewley, B.R. Hansen, T. Klimczuk, R.J. Cava, M. Kenzelmann. Phys. Rev. B., **89**(22), 224511 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.224511
- [12] G. Balakrishnan, T.J. Hayes, O.A. Petrenko, D.McK. Paul. J. Phys.: Condens. Matter., **21**(1), 012202 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/1/012202
- [13] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Reson., **2**(3), 571 (1991). DOI: 10.1007/BF03166064
- [14] J.S. Griffith. Phys. Rev., **132**(1), 316 (1963). DOI: 10.1103/PhysRev.132.316