

ЭПР иона Dy^{3+} в алюмоборатах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$

А.Д. Прохоров¹, А.А. Прохоров¹, Э.Е. Зубов¹, Л.Ф. Черныш¹,
В.П. Дьяконов^{1,2}, Г. Шимчак²

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: andaprokhorov@gmail.com

²Institute of Physics, PAS, Al. Lotników 32/46, Warsaw 02-668, Poland

Статья поступила в редакцию 4 марта 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Исследованы спектры ЭПР примесных ионов Dy^{3+} в алюмоборатах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$. Наблюдались сигналы от основного и возбужденного дублетов, определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия. По температурной зависимости интенсивности сигнала от возбужденного дублета определены энергетические расстояния между основным и возбужденным дублетами ($3,26 \pm 0,13$) cm^{-1} в $YAl_3(BO_3)_4$; ($2,54 \pm 0,16$) cm^{-1} в $EuAl_3(BO_3)_4$. Уширение линий поглощения при повышении температуры связано с сильным спин-фононным взаимодействием и описывается процессом Орбаха–Аминова через возбужденный дублет. Обнаружено уменьшение g -фактора, обусловленное спин-фононным взаимодействием.

Досліджено спектри ЕПР домішкових іонів Dy^{3+} в алюмоборатах $YAl_3(BO_3)_4$ та $EuAl_3(BO_3)_4$. Спостережілися сигнали від основного та збудженого дублетів, визначено g -фактори та константи надтонкої взаємодії. По температурній залежності інтенсивності сигналу від збудженого дублету визначено енергетичні відстані між основним та збудженим дублетами ($3,26 \pm 0,13$) cm^{-1} в $YAl_3(BO_3)_4$; ($2,54 \pm 0,16$) cm^{-1} в $EuAl_3(BO_3)_4$. Розширення ліній поглинання при підвищенні температури пов'язано з сильною спин-фононою взаємодією та описується процесом Орбаха–Амінова через збуджений дублет. Виявлено зменшення g -фактора, яке обумовлено спин-фононою взаємодією.

PACS: **76.30.-v** Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;
71.70.-d Расщепление уровней и взаимодействие;
75.30.Et Обменные и сверхобменные взаимодействия.

Ключевые слова: спектр ЭПР, редкоземельные алюмобораты, ширина линии, g -фактор, сверхтонкое взаимодействие, спин-фононное взаимодействие, спин-решеточная релаксация.

Введение

Бораты с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R — редкоземельные ионы или иттрий, а M — Al, Fe, Ga, Cr, — нелинейные кристаллы со структурой хантита с высокой термической, химической и механической устойчивостью, обладают хорошими люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами. Слабо взаимодействующие между собой примесные ионы редкоземельных элементов способствуют возможности создания компактных лазеров с высокой концентрацией излучающих ионов. Интерес к небольшим лазерам с накачкой светодиодами в зелено-голубой спектральной области поддерживает исследования

новых твердотельных лазерных систем, основанных на нелинейных кристаллах [1–3].

Возможность вводить в кристаллы как редкоземельные ионы, так и ионы группы железа, делает их привлекательными с точки зрения магнетизма, так как взаимодействие двух магнитных подсистем приводит к ряду особенностей. Взаимодействие между ионами железа в квазиодномерных цепочках $GdFe_3(BO_3)_4$ приводит к антиферромагнитному упорядочению при 37 К, а взаимодействие с редкоземельной подсистемой — к спин-переориентационному переходу при 10 К [4,5]. В некоторых кристаллах обнаружен магнитоэлектрический эффект, что позволяет отнести их к разряду мультиферроиков [6,7].

Оптические спектры ионов Dy^{3+} исследованы в ряде работ [8–12] в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$, но практически ничего не известно о статических и динамических характеристиках основного состояния этих ионов в кристаллах алюмоборатов.

Цель настоящей работы — исследование спектров ЭПР ионов Dy^{3+} , внедренных в кристаллы $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ в качестве примеси, в широком интервале температур. Кристаллы $EuAl_3(BO_3)_4$ имеют такую же кристаллическую структуру, как $YAl_3(BO_3)_4$, с несколько отличающимися параметрами решетки. Кристаллы, содержащие ионы трехвалентного европия Eu^{3+} , относятся к ванфлековским парамагнетикам, влияние которых на статические и динамические характеристики примесных ионов представляет интерес для исследования. Спектр иона Dy^{3+} , полученный в оптическом диапазоне, показывает, что энергия, разделяющая два нижних дублета, равна $3,3 \text{ см}^{-1}$. Эта уникальная ситуация дает возможность одновременно наблюдать спектр ЭПР основного и возбужденного дублетов.

Образцы и детали эксперимента

Кристаллы семейства боратов $RM_3(BO_3)$ кристаллизуются в структуре хантита $CaMg_3(BO_3)_4$ с пространственной группой $R32$. В элементарной ячейке алюмобората содержится $Z = 3$ формульных единицы. Координационными полиэдрами R^{3+} , Al^{3+} и B^{3+} являются соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники, образованные ионами кислорода. Редкоземельные ионы располагаются на поворотных осях C_3 в слегка искаженных призмах, в которых верхний и нижний треугольники немного развернуты относительно друг друга. Ионы Al^{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 Y -призмами, и B_2 — в треугольниках, развернутых осью 3_1 и связывающих между собой витые колонки из Al -октаэдров [13–15]. Координаты базисных атомов для кристаллов $EuAl_3(BO_3)_4$ и $TmAl_3(BO_3)_4$ приведены в работе [16].

Кристаллы $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ с примесью 0,1% и 0,2% Dy^{3+} были получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора–расплава. В качестве растворителя использован молибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$. Рост осуществлялся путем охлаждения раствора от 1150 до 900 °С со скоростью 2 °С/ч. Получены прозрачные, хорошо огащенные кристаллы с размерами 2–3 мм. Измерения спектров ЭПР ионов Dy^{3+} были проведены на спектрометре трехсантиметрового диапазона в интервале температур 4–30 К.

Статические характеристики спектра ЭПР иона Dy^{3+} в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$

Ион трехвалентного диспрозия Dy^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^9$, которая формирует основной мультиплет $^6H_{15/2}$. Ближайший возбужденный мультиплет $^6H_{13/2}$ расположен примерно на $3,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ выше по энергии [9,17]. В кристаллическом поле алюмоборатов основной мультиплет расщепляется на восемь дублетов. По данным оптических измерений, в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ дублеты расположены следующим образом: 0; 3,3; 63; 219; 268,5; 331,2; 418,6; $465,6 \text{ см}^{-1}$ [9,17]. Данные по оптическому спектру Dy^{3+} в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$ в настоящее время отсутствуют.

Спектр электронного парамагнитного резонанса наблюдается на двух нижних по энергии крамеровских дублетах и состоит из двух интенсивных линий от четных изотопов и нескольких разрешенных линий сверхтонкой структуры. Природный диспрозий является смесью ряда изотопов, имеющих различный ядерный момент. Четные изотопы, распространенность — 68,25%, имеют нулевой ядерный момент. Нечетный изотоп 161 (18,88%) имеет ядерный магнитный момент ($-0,46\mu_B$) и величину спина 5/2. Другой нечетный изотоп 163 (24,97%) обладает ядерным спином 5/2 и магнитным моментом, равным $0,65\mu_B$. В центре спектра от нижнего дублета расположена интенсивная линия от четного изотопа и две группы линий по 6 штук от двух нечетных изотопов. Аналогичная ситуация наблюдалась для возбужденного дублета. На рис.1 представлена запись наблюдаемого спектра, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль оси C_3 . Температурная зависимость интенсивностей линий позволила установить, что линия, наблюдаемая в более низком поле, принадлежит основному дублету, а линия в более высоком поле — возбужденному дублету. В исследуемых

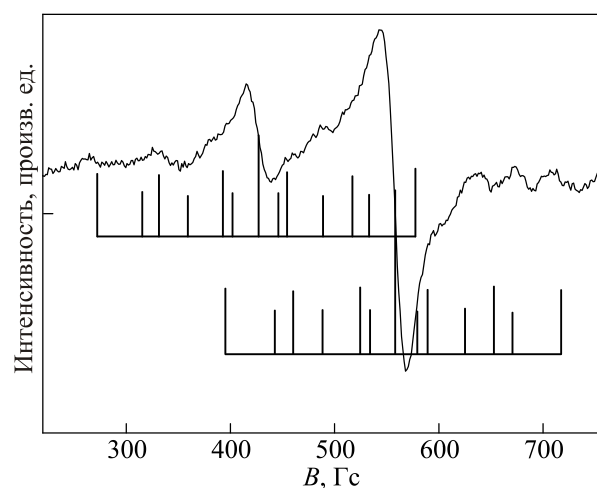


Рис. 1. Запись спектра Dy^{3+} в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$. Магнитное поле направлено вдоль оси C_3 . Ниже экспериментального спектра показаны расчетные положения линий для основного и возбужденного дублетов.

кристаллах, кроме примеси Dy^{3+} , содержится некоторое количество неконтролируемых посторонних примесей, сигналы от которых накладываются на сигналы от Dy^{3+} и затрудняют их интерпретацию. Большая часть линий сверхтонкой структуры не разрешается из-за наложения линий от разных спектров, а также значительной ширины, которая равна 30 Гс. На рис. 1 ниже экспериментального спектра показаны рассчитанные линии сверхтонкой структуры для основного и возбужденных дублетов по параметрам, указанным ниже.

Спектр ЭПР от обоих дублетов и его угловую зависимость можно описать с помощью спинового гамильтониана следующего вида [18]:

$$H = \beta SgB + SA I,$$

где β — магнетон Бора, B — вектор магнитной индукции, g — фактор спектроскопического расщепления (g -фактор), S — оператор электронного спина, I — оператор ядерного спина, A — тензор сверхтонкого взаимодействия. Ядра диспрозия 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. Экспериментально определены следующие параметры:

$YAl_3(BO_3)_4$ (основной дублет): $g_z = 15,78(3)$,

$$A_z = 452,3(7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

(возбужденный дублет): $g_z = 12,03(2)$,

$$A_z = 361,7(7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};$$

$EuAl_3(BO_3)_4$ (основной дублет): $g_z = 14,87(1)$,

$$(возбужденный дублет): g_z = 11,54(1).$$

Температурная зависимость ширины линии и g -фактора

Редкоземельные ионы, у которых незаполнена 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. При более высоких температурах линия поглощения уширяется настолько, что становится ненаблюдаемой. Зависимость ширины линии от температуры дает возможность определить времена спин-решеточной релаксации и установить механизмы релаксации. Измерения были проведены в ориентации, когда внешнее магнитное поле параллельно оси C_3 , ширину линии измеряли по расстоянию между экстремальными значениями производной линии поглощения.

Зависимость ширины линии Dy^{3+} от температуры в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ для обоих дублетов представлена на рис. 2 и может быть описана экспонентой, отражающей релаксацию через возбужденный уровень (процесс Орбаха–Аминова):

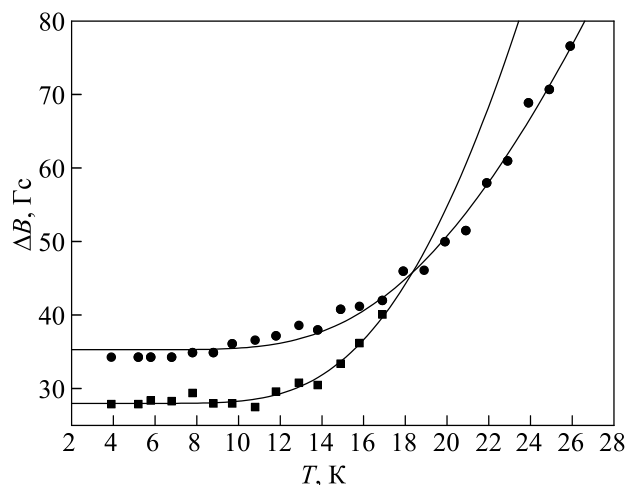


Рис. 2. Зависимость ширины линии сигнала ЭПР иона Dy^{3+} основного (■) и возбужденного (●) дублетов в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$. Сплошной линией показана подгоночная кривая.

$$\Delta B = A + B \exp(-E/kT),$$

T — температура в градусах, ΔB — ширина линии в гауссах, E — энергия возбужденного уровня. При подгонке экспериментальных данных с помощью данной формулы были получены следующие параметры:

$A = 35,3 \pm 0,04$; $B = (1,011 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}$; $E = (59 \pm 3) \text{ см}^{-1}$ для верхнего дублета;

$A = 28,1 \pm 0,2$; $B = (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$; $E = (62,1 \pm 7,5) \text{ см}^{-1}$ для нижнего дублета.

Величина E для обоих дублетов близка к величине энергии третьего возбужденного дублета, определенной в оптических измерениях [17]. Из полученных данных следует, что релаксация основного и ближайшего возбужденного дублетов происходит через один и тот же уровень.

На рис. 3 показана зависимость ширины линии для обоих дублетов Dy^{3+} в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$. В результате подгонки экспериментальных данных получены следующие параметры:

$A = 34,9 \pm 1,4$; $B = (4,95 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$; $E = (31,3 \pm 7,4) \text{ см}^{-1}$ для верхнего дублета;

$A = 23,9 \pm 0,6$; $B = (2,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$; $E = (25 \pm 5) \text{ см}^{-1}$ для нижнего дублета.

Температурный интервал наблюдения линии ЭПР иона Dy^{3+} ограничен примерно четырнадцатью градусами, при дальнейшем повышении температуры малая интенсивность и большая ширина не дают возможности провести достоверные измерения. Данных оптических измерений для кристалла $EuAl_3(BO_3)_4$ в настоящее время нет, но на основании приведенных выше результатов можно утверждать, что энергетический интервал до ближайшего возбужденного дублета равен примерно 30 см^{-1} , т.е. почти в два раза меньше, чем в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$.

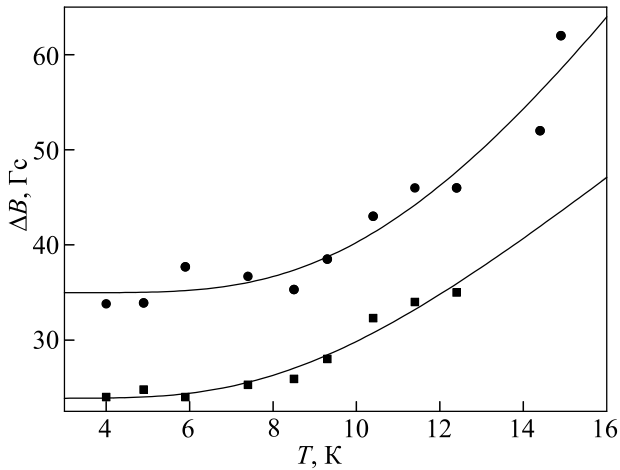


Рис. 3. Зависимость ширины линии сигнала ЭПР иона Dy^{3+} основного (■) и возбужденного (●) дублетов в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$. Сплошной линией показана подгонная кривая.

Для того чтобы установить, какая из изображенных на рис. 1 линий поглощения принадлежит основному, а какая возбужденному дублету, были измерены интенсивности обеих линий в зависимости от температуры. На рис. 4 и рис. 5 представлены результаты измерений для Dy^{3+} в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$. Интенсивность линии поглощения пропорциональна разности населенностей уровней, между которыми происходят переходы. Согласно распределению Больцмана ($N_i = N_0 \exp(-E_i/kT)$, где N_i — число частиц на i -м уровне, N_0 — общее число частиц, E_i — энергия i -го уровня), разность населенностей между уровнями основного дублета $\Delta N_1 = N_0(1 - \exp(-g_1\beta H_1/kT))$, а разность населенностей между уровнями возбужденного дублета $\Delta N_2 = N_0 \exp(-E_2/kT) [\exp(g_2\beta H_2/kT) - \exp(-g_2\beta H_2/kT)]$, где g_1 и H_1 — g -фактор и резонансное поле основного

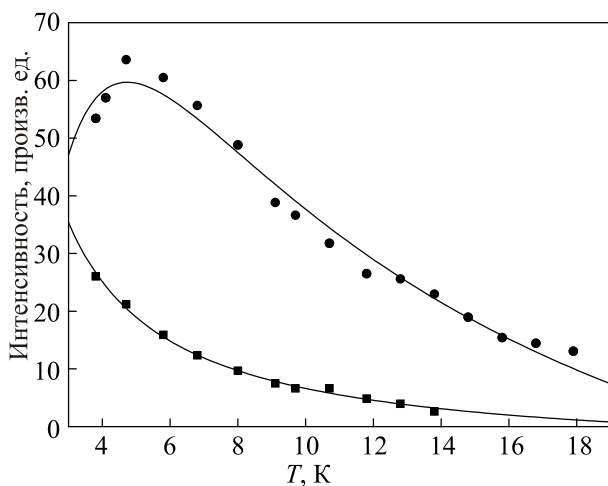


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей сигнала ЭПР иона Dy^{3+} основного (■) и возбужденного (●) дублетов в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$. Сплошной линией показана подгонная кривая.

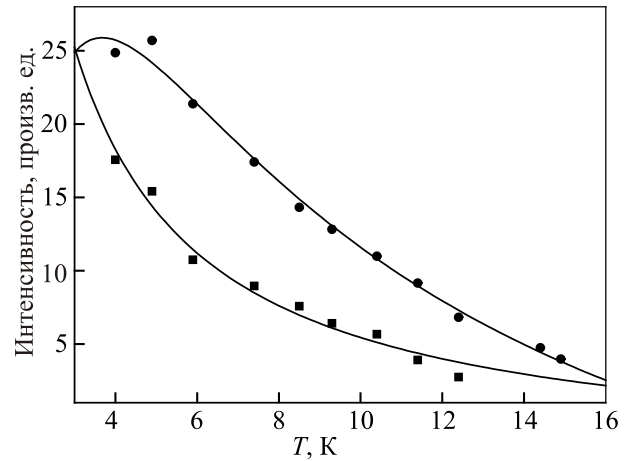


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей сигнала ЭПР иона Dy^{3+} основного (■) и возбужденного (●) дублетов в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$. Сплошной линией показана подгонная кривая.

дублета, а g_2 и H_2 — g -фактор и резонансное поле возбужденного дублета, E_2 — энергия возбужденного дублета. Результаты подгонки экспериментальных данных с помощью приведенных выше формул изображены на рис. 4 и рис. 5 сплошными линиями. Получаем, что возбужденный дублет иона Dy^{3+} в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ отстоит от основного на $E_2 = (3,26 \pm 0,13) \text{ см}^{-1}$, что соответствует данным оптических измерений [17]. В кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$ энергия возбужденного дублета имеет меньшее значение и равна $E_2 = (2,54 \pm 0,16) \text{ см}^{-1}$.

Еще один температурный эффект удалось наблюдать в спектре ЭПР иона Dy^{3+} в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ — уменьшение g -фактора при увеличении температуры (рис. 6). Последнее обнаружено на линии ЭПР возбужденного дублета, которая наблюдается до температуры 26 К. Спектр от основного дублета, так же как и линии

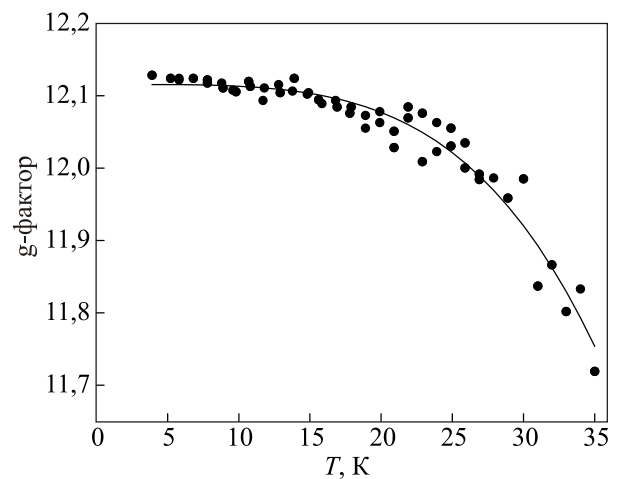


Рис. 6. Температурная зависимость g -фактора возбужденного дублета иона Dy^{3+} в кристалле $YAl_3(BO_3)_4$. Сплошной линией показана подгонная кривая, пропорциональная T^4 .

поглощения в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$, наблюдается в меньшем интервале температур, и сдвиг g -фактора в пределах точности измерений не проявляется.

Обсуждение результатов

Запишем гамильтониан кристаллического поля с симметрией D_3 , выраженный через сферические тензор-операторы ранга k C_q^k :

$$H_{cr} = B_2^0 C_0^2 + B_4^0 C_0^4 + B_4^3 (C_{-3}^4 - C_{+3}^4) + B_6^0 C_0^6 + B_6^3 (C_{-3}^6 - C_{+3}^6) + B_6^6 (C_{-6}^6 + C_{+6}^6). \quad (1)$$

Действительные тессеральные гармоники $Z_{kq} = C_{-q}^k + (-1)^q C_q^k$ выражаются через эквивалентные операторы Стивенса O_k^q с помощью соотношения [19]:

$$Z_{kq} = a_{kq} O_k^q, \quad (2)$$

где коэффициенты a_{kq} для гамильтониана (1) равны:

$$a_{20} = 1/2, \quad a_{40} = 1/8, \quad a_{43} = \sqrt{35}/2, \quad a_{60} = 1/16, \\ a_{63} = \sqrt{105}/8, \quad a_{66} = \sqrt{231}/16.$$

При вычислении матричных элементов гамильтониана (1) методом эквивалентного оператора использованы коэффициенты Стивенса $\alpha = -2/315$, $\beta = -8/135135$ и $\gamma = 4/3864861$ для мультиплета ${}^6H_{15/2}$. Согласно данным работы [17], параметры кристаллического поля определены следующим образом (в $см^{-1}$):

$$B_2^0 = 505, \quad B_4^0 = -1495, \quad B_4^3 = -814, \quad B_6^0 = 283, \\ B_6^3 = -75, \quad B_6^6 = -244. \quad (3)$$

С учетом (3), из (1) получаем энергии основного ($i = 0$) и первого возбужденного ($i = 1$) дублетов: $\epsilon_0 = 0$ и $\epsilon_0 = 6,697 \text{ см}^{-1}$ с волновыми функциями для i -го дублета:

$$\Psi_{i1} = \alpha_{i1} |11/2\rangle + \alpha_{i2} |5/2\rangle + \alpha_{i3} |-1/2\rangle + \alpha_{i4} |-7/2\rangle + \alpha_{i5} |-13/2\rangle, \\ \Psi_{i2} = \alpha_{i1} |-11/2\rangle - \alpha_{i2} |-5/2\rangle + \alpha_{i3} |1/2\rangle - \alpha_{i4} |7/2\rangle + \alpha_{i5} |13/2\rangle, \quad (4)$$

где

$$\alpha_{11} = 0,9582, \quad \alpha_{12} = -0,2777, \quad \alpha_{13} = 0,0627, \\ \alpha_{14} = -0,0204, \quad \alpha_{15} = -0,0208, \\ \alpha_{21} = 0,9317, \quad \alpha_{22} = -0,3519, \quad \alpha_{23} = 0,0856, \\ \alpha_{24} = -0,0118, \quad \alpha_{25} = -0,0255$$

и $|m_J\rangle$ — волновая функция z -й проекции полного момента $J=15/2$. Из (4) видно, что функции Ψ_{i1} и Ψ_{i2} являются крамерово сопряженными.

Для вычисления величин g -факторов в эффективном спиновом гамильтониане воспользуемся формулами [20]:

$$g_{zzi} = 2g_J \langle \Psi_{i1} | J_z | \Psi_{i1} \rangle, \\ g_{xxi} = 2g_J \text{Re} \langle \Psi_{i1} | J_x | \Psi_{i2} \rangle, \\ g_{yyi} = 2g_J \text{Im} \langle \Psi_{i1} | J_y | \Psi_{i2} \rangle,$$

где $g_J = 4/3$ — g -фактор Ланде.

Очевидно, что недиагональные компоненты g -тензора равны нулю, так как волновые функции (4) содержат только действительные коэффициенты разложения. Тогда получаем для i -го дублета:

$$g_{zzi} = 2g_J \left(\frac{11}{2} \alpha_{i1}^2 + \frac{5}{2} \alpha_{i2}^2 - \frac{1}{2} \alpha_{i3}^2 - \frac{7}{2} \alpha_{i4}^2 - \frac{13}{2} \alpha_{i5}^2 \right), \\ g_{xxi} = 2g_J \left(4\alpha_{i3}^2 + 2\sqrt{7} \alpha_{i1} \alpha_{i5} - \sqrt{55} \alpha_{i2} \alpha_{i4} \right), \quad (5)$$

что дает для основного дублета $g_{zz1} = 13,96$ и $g_{xx1} = -0,351$ ($g_{yy1} = +0,351$), а для возбужденного $g_{zz2} = 16,20$ и $g_{xx2} = 0,331$ ($g_{yy2} = -0,331$).

В работе [9] для Dy^{3+} в $YAl_3(BO_3)_4$ получены следующие значения параметров кристаллического поля (в $см^{-1}$):

$$B_2^0 = 397, \quad B_4^0 = -1144, \quad B_4^3 = -1094, \quad B_6^0 = 394, \\ B_6^3 = -18, \quad B_6^6 = -378.$$

В этом случае имеем $\epsilon_0 = 0$ и $\epsilon_0 = 9,64 \text{ см}^{-1}$ и для основного дублета $g_{zz1} = 15,24$ и $g_{xx1} = -0,620$ ($g_{yy1} = +0,620$), а для возбужденного $g_{zz2} = 13,141$ и $g_{xx2} = 0,602$ ($g_{yy2} = -0,602$). Расчетные данные, полученные в работе [9], ближе по значениям к экспериментально измеренным величинам g -факторов.

Температурные зависимости ширины линии указывают на то, что релаксация обоих нижних дублетов проходит через возбужденный уровень иона диспрозия — ближайший к двум нижним дублетам. В кристалле $YAl_3(BO_3)_4$ энергия этого уровня равна 65 см^{-1} . Следующий возбужденный уровень — 290 см^{-1} , и он не участвует в процессе релаксации в том диапазоне температур, в котором измеряется ширина линии. Аналогичная ситуация наблюдается в кристалле $EuAl_3(BO_3)_4$ с той разницей, что энергетические расстояния до возбужденных уровней имеют меньшие значения.

При увеличении температуры наряду с уширением линии ЭПР наблюдается сдвиг ее в более высокие поля, т.е. происходит уменьшение g -фактора. Впервые такое явление было обнаружено в спектре иона Dy^{3+} в $KY(WO_4)_2$ [21–23]. На рис. 6 показано изменения g_z от температуры, которое имеет нелинейный характер.

Изменение магнитного момента основного состояния вызвано примесью возбужденных состояний через совместное действие зеемановского и орбитально-решеточного взаимодействий. При низкой температуре сдвиг возникает от вклада нулевых колебаний, независимых от температуры. Температурная зависимость сдвига линии ЭПР пропорциональна $T^4 \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (e^x - 1)$

в модели Дебая [24,25]. Поскольку температура Дебая для исследуемого кристалла равна 825 К [26], множитель при T^4 в используемом интервале температур практически не изменяется. Температурный сдвиг связан с возбужденными состояниями редкоземельного иона, поэтому чем меньше энергетическое расстояние до возбужденных уровней, тем больше температурный вклад. В ионе Dy^{3+} ближайшие возбужденные состояния расположены довольно низко. На рис. 6 показана подгоночная кривая, пропорциональная T^4 . Как видно, она достаточно хорошо описывает наблюдаемую температурную зависимость g -фактора.

Заключение

Таким образом, проведено экспериментальное исследование статических и динамических характеристик иона Dy^{3+} в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$. Определены g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия. Сравнение интенсивностей линий от основного и возбужденного дублетов в зависимости от температуры позволило, во-первых, установить, что линия с большим g -фактором принадлежит основному дублету, а во-вторых, определить энергетическое расстояние между дублетами. Уширение линий поглощения в обоих кристаллах связано с сильным спин-фононным взаимодействием при повышении температуры. Спин-решеточная релаксация иона Dy^{3+} для обоих близкорасположенных дублетов хорошо интерпретируется с помощью процессов Орбаха–Аминова. Показано, что релаксация происходит через ближайший уровень в спектре диспрозия, причем значение энергии этого уровня, полученное в данном эксперименте, совпадает с таковым, измеренным в оптическом спектре. Наблюдалось уменьшение g -фактора при повышении температуры, которое связано со спин-фононным взаимодействием, пропорциональным T^4 .

1. X. Chen, Z. Luo, D. Jaque, J.J. Romero, J.G. Sole, Y. Huang, A. Jiang, and C. Tu, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 1171 (2001).
2. D. Jaque, O. Enguita, J. Garsia Sole, A.D. Jiang, and Z.D. Luo, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2176 (2000).
3. A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu, and B. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2034 (2004).
4. A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, and 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, and A.G. Gavriluk, *JETP* **101**, 1098 (2005).
6. I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, V.V. Struzhkin, S.G. Ovchinnikov, S.A. Kharlamova, L.N. Bezmaternykh, M. Hu, and P. Chow, *JTPH Lett.* **84**, 518 (2005).
7. A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, L.N. Bezmaternykh, and E.A. Popova, *JTPH Lett.* **81**, 272 (2005).
8. G. Dominiak-Drik and P. Solarz, *J. Alloys Compounds* **359**, 51 (2003).
9. E. Cavalli, E. Bovero, N. Magnani, M.O. Ramirez, A. Speghini, and M. Bettinelli, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1047 (2003).
10. R. Martinez Vazquez, and R. Osselame, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 465 (2004).
11. Yong-Sheng Hou and Chi-lai Chen, *Chin. J. Chem. Phys.* **20**, 99 (2007).
12. M. Dammak, R. Maalej, and S. Kamonu, *J. Alloys Compounds* **426**, 43 (2006).
13. N.I. Leonyuk and L.I. Leonyuk, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **31**, 179 (1995).
14. E.L. Belokoneva, A.V. Azizov, N.I. Leonyuk, M.A. Simonov, and N.V. Belov, *J. Structural Chem.* **22**, 196 (1981).
15. E.L. Belokoneva, L.I. Alshanska, M.A. Simonov, N.I. Leonyuk, T.I. Timchenko, and N.V. Belov, *J. Structural Chem.* **20**, 542 (1979).
16. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, and H. Szymczak, *Phys. Status Solidi B* **1**, 6 (2013).
17. A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani, M. Mazzera E. Beregi, and I. Foldvari, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6245 (2005).
18. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс*, Наука, Москва (1972).
19. B.Z. Malkin, *Crystal Field and Electron-Phonon Interaction in Rare-earth Ionic Paramagnets*, in: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ion*, Elsevier Science Publishers B.V. (1987).
20. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
21. M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Prokhorov, and H. Szymczak, *Phys. Rev B* **62**, 5834 (2000).
22. A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernysh, P. Aleshkevich, V. Dyakonov, and H. Szymczak, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 162 (2013).
23. A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, and H. Szymczak, *Phys. Status Solidi B* **250**, 1331 (2013).
24. C.A. Bates and H. Szymczak, *Phys. Status Solidi B* **74**, 225 (1976).
25. C.A. Bates and H. Szymczak, *Z. Phys. B* **28**, 67 (1977).
26. M. Mazzera, A. Baraldi, R. Capelletti, E. Beregi, and I. Foldvari, *Phys. Status Solidi C* **4**, 860 (2007).

EPR of Dy^{3+} ions in $YAl_3(BO_3)_4$ and $EuAl_3(BO_3)_4$ alumoborates

A.D. Prokhorov, A.A. Prokhorov, E.E. Zubov,
L.F. Chernysh, V. Dyakonov, and H. Szymczak

The EPR spectra of impurity Dy^{3+} ions in aluminium borates $YAl_3(BO_3)_4$ and $EuAl_3(BO_3)_4$ have been investigated. The signals from the ground and excited doublets were observed and the g -factors and constants of the superfine interaction were determined. From the temperature dependence of signal intensity of the excited doublet the energy distances of $(3.26 \pm 0.13) \text{ cm}^{-1}$ and $(2.54 \pm 0.16) \text{ cm}^{-1}$ between the ground and excited doublets were obtained for $YAl_3(BO_3)_4$ and

$EuAl_3(BO_3)_4$, respectively. The absorption line broadening with increasing temperature is connected with the strong spin-phonon interaction and is described by the Orbach–Aminov process via the excited doublet. It is found that the decrease in g -factor is caused by the spin-phonon interaction.

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
71.70.-d Level splitting and interactions;
75.30.Et Exchange and superexchange interactions.

Keywords: EPR spectra, rare-earth alumoborates, line-width, g -factor, hyperfine interaction, spin-phonon interaction, spin-lattice relaxation.