

## Особенности электронного парамагнитного резонанса в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$

В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, С.Н. Попережай, С.Л. Гнатченко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: bedarev@ilt.kharkov.ua*

И.А. Гудим

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия*

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2018 г., опубликована онлайн 27 июня 2018 г.

В спектре ЭПР кристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при температуре 4,2 К наряду с основной обнаружена слабоинтенсивная дополнительная линия резонанса. Появление дополнительной линии связывается с возможным образованием магнитных кластеров в кристалле.

У спектрі ЕПР кристала  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурі 4,2 К разом з основною виявлено слабкоінтенсивну додаткову лінію резонансу. Поява додаткової лінії пов'язується з можливим утворенням магнітних кластерів у кристалі.

PACS: 75.30.Nx Взаимодействие магнитных примесей;  
76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;  
76.30.Kg Редкоземельные ионы и примеси.

Ключевые слова: парамагнетик, магнитный кластер, электронный парамагнитный резонанс, редкоземельный ион.

Редкоземельные алюмобораты  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (R — редкая земля) с тригональной пространственной группой  $R32 (D_3^7)$  без центра инверсии обладают хорошо выраженными нелинейными [1] и люминесцентными [2] оптическими свойствами. Не так давно в этих кристаллах был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект [3]. Кроме того, совсем недавно было показано, что они являются перспективными материалами для магнитного охлаждения [4]. Как правило, магнитное упорядочение редкоземельных алюмоборатов происходит при очень низких температурах.

Одним из интересных представителей семейства алюмоборатов является  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , который остается парамагнетиком при температуре 2 К [5]. В нем был обнаружен большой магнитоэлектрический эффект [5]. Монокристалл  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  демонстрирует высокоанизотропные магнитные свойства [5]. Следует отметить, что оптическая и магнитооптическая спектроскопия, а также люминесценция эрбиевого алюмобората изучались ранее [6,7], однако исследования методом элек-

тронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в литературе не представлены.

Цель данной работы заключалась в выявлении особенностей ЭПР монокристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Исследование ЭПР в эрбиевом алюмоборате позволяет определить величину  $g$ -фактора редкоземельного иона, что важно для интерпретации магнитных и термодинамических свойств объекта. Резонансный метод также может дать ценную информацию о спин-спиновом взаимодействии между редкоземельными ионами  $\text{Er}^{3+}$ .

Монокристалл  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  был изготовлен методом раствор-расплавной кристаллизации [8]. Ориентация кристаллических осей была определена рентгенографическим методом. Образец представлял собой пластину площадью  $2 \times 3$  мм и толщиной 0,2 мм. Тригональная ось кристалла была перпендикулярна плоскости пластины и совпадала с кристаллографической осью  $c$ . Исследования спектров ЭПР проводились при температуре 4,2 К в частотном диапазоне 40–120 ГГц на комплексе стандартных спектрометров прямого усиления.

Использовалась только перпендикулярная поляризация СВЧ поля. Внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$  создавалось сверхпроводящим соленоидом. Приведенные в статье данные измерений спектров получены при разных ориентациях  $\mathbf{H}$  в плоскости, образованной осью  $c$  и осью второго порядка  $a \perp c$ .

Известно, что в  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  основным мультиплетом иона  $\text{Er}^{3+}$  является  $^4I_{15/2}$  со спином  $S = 3/2$ , орбитальным моментом  $L = 6$ , полным моментом  $J = 15/2$ . Основной дублет расщепленного кристаллическим полем мультиплета отделен от первого возбужденного дублета на  $\sim 46 \text{ см}^{-1}$  [7]. Величины констант кристаллического поля в  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  почти такие же, что и в допированном эрбием монокристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . В спектре ЭПР допированного кристалла наблюдалась только одна линия поглощения, которая связана с переходами между уровнями основного дублета [9]. Поэтому при исследовании резонансных свойств кристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  можно предположить, что результат будет аналогичным.

Действительно, как иллюстрирует рис. 1, на измеренных нами спектрах ЭПР в монокристалле  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдается интенсивная линия, связанная с переходом между уровнями нижайшего дублета. На частоте  $\nu = 69,00 \text{ ГГц}$  величина поля резонанса  $H_r$  составляет в этом случае около 30 кЭ при  $\mathbf{H} \parallel c$  и около 5 кЭ при  $\mathbf{H} \parallel a$  (рис. 1(а)). Однако, кроме основной линии, на представленных спектрах наблюдается еще и значительно более слабая по интенсивности дополнительная линия. Так, ясно виден локальный максимум интенсивности: около 14 кЭ при  $\mathbf{H} \parallel c$  и около 2 кЭ при  $\mathbf{H} \parallel a$ . На рис. 1(б) показано изменение спектра ЭПР на частоте  $\nu = 61,03 \text{ ГГц}$  при отклонении  $\mathbf{H}$  от оси  $a$  ( $\mathbf{H} \perp c$ ) вплоть до  $\mathbf{H} \parallel c$ . На всех спектрах наблюдается локальный максимум интенсивности, сохраняется одиночная структура обеих линий и нет признаков их пересечения. Увеличение угла между направлением  $\mathbf{H}$  и осью  $a$  приводит к повышению значений  $H_r$ , как для основной, так и для дополнительной линии.

На основании экспериментальных данных, полученных нами в диапазоне частот 40–120 ГГц и в магнитных полях до 40 кЭ, были восстановлены частотно-полевые зависимости (ЧПЗ) ЭПР монокристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при ориентации  $\mathbf{H}$  вдоль и перпендикулярно оси  $c$ . Они представлены на рис. 2. Следует отметить, что дополнительная линия, в отличие от основной, имеет ненулевое начальное расщепление. Экстраполяция экспериментальных данных в  $H = 0$  дает значение этого расщепления около 7 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel c$  и около 20 ГГц при  $\mathbf{H} \parallel a$ . По наклону зависимостей  $\nu(H_r)$  определены величины  $g$ -фактора основной и дополнительной линий для обеих ориентаций  $\mathbf{H}$ . При  $\mathbf{H} \parallel c$  величина  $g$ -фактора  $g_{\parallel}$  основной линии составляет около 1,6, а дополнительной линии — около 3,4. При  $\mathbf{H} \parallel a$  величина  $g$ -фактора  $g_{\perp}$  основной линии со-

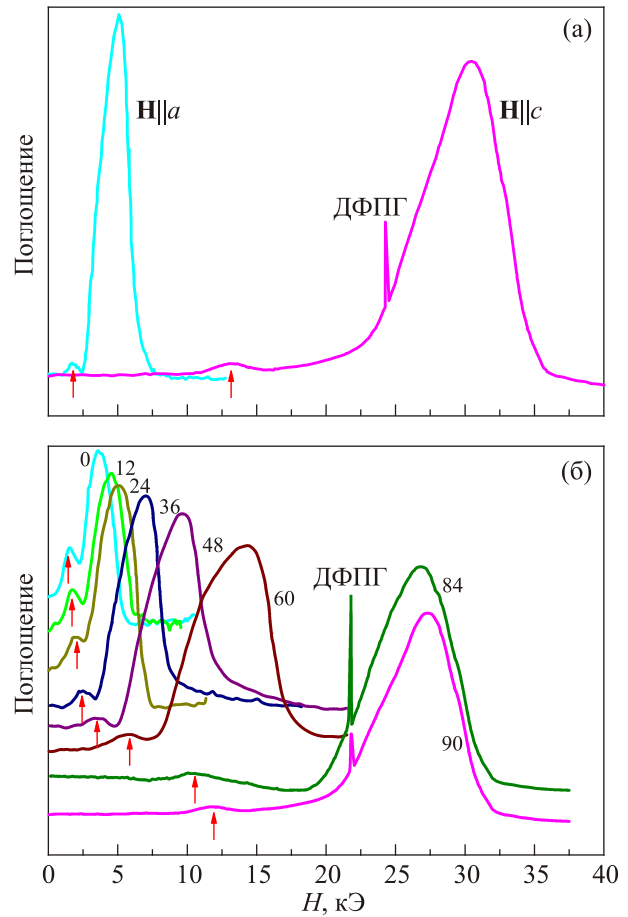


Рис. 1. Спектры поглощения ЭПР в монокристалле  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , измеренные при  $T = 4,2 \text{ К}$ : (а) внешнее поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $c$  и вдоль оси  $a$ , частота  $\nu = 69,00 \text{ ГГц}$ . Для удобства представления результатов интенсивность линии спектра, измеренного при  $\mathbf{H} \parallel a$ , увеличена относительно интенсивности линии при  $\mathbf{H} \parallel c$ ; (б) спектры, измеренные при различном направлении поля  $\mathbf{H}$  в плоскости  $ac$  на частоте  $\nu = 61,03 \text{ ГГц}$ . Цифрами указана величина угла (в градусах) между направлением  $\mathbf{H}$  и осью  $a$ . Стрелками обозначены максимумы дополнительной линии поглощения. Узкие линии соответствуют сигналу от эталонного образца дифенилпикрилгидразида (ДФПГ).

ставляет около 9,5, а дополнительной — около 19,6. Таким образом, для обеих ориентаций внешнего поля  $g$ -фактор дополнительной линии превышает  $g$ -фактор основной почти в два раза. Полученные значения  $g$ -фактора основной линии хорошо согласуются с данными для допированного эрбием монокристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $g_{\parallel} \approx 1,4$ ,  $g_{\perp} \approx 9,5$ ) [9].

Ранее сообщалось, что при легировании кристалла  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  эрбием ионы  $\text{Er}^{3+}$  могут занимать позиции  $\text{Al}^{3+}$  [10]. В эрбиевом алюмоборате подобное замещение приведет к появлению групп более близко расположенных друг к другу ионов эрбия, чем в кристаллической решетке  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , не содержащей примесей.

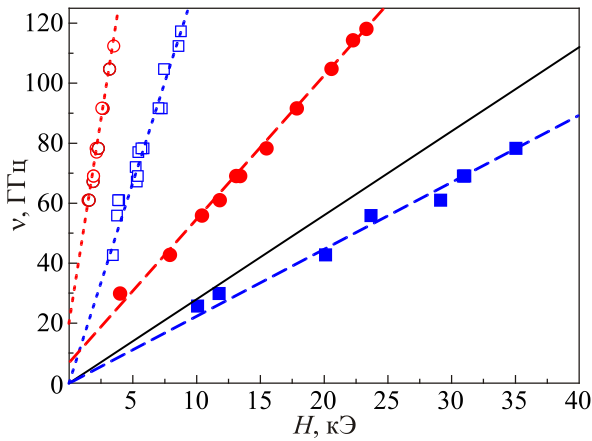


Рис. 2. Частотно-полевые зависимости спектра ЭПР в монокристалле  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 4,2 \text{ K}$  для  $\mathbf{H} \parallel c$  ( $\blacksquare, \bullet$ ) и  $\mathbf{H} \parallel a$  ( $\square, \circ$ ). Квадратные символы соответствуют основной резонансной линии, круглые — дополнительной. Для сравнения сплошной прямой линией показана зависимость в ДФПГ ( $g = 2$ ).

Кроме того, подобные группы могут возникнуть, например, и при внедрении ионов  $\text{Er}^{3+}$  в междоузлия кристаллической решетки. Очевидно, что чем короче расстояния между ионами, тем сильнее спин-спиновое взаимодействие между ними. Поэтому в случае указанного замещения или внедрения между спинами ионов  $\text{Er}^{3+}$  может возникнуть корреляция, и в парамагнитной матрице могут быть сформированы магнитные кластеры. В спектре ЭПР наличие таких магнитных кластеров как раз и может привести к возникновению дополнительной линии с ненулевым начальным расщеплением и удвоенным  $g$ -фактором [11]. На то, что дополнительная линия связана с примесью, указывает и соотношение между интенсивностями основной и дополнительной линий. Интенсивность дополнительной линии на два порядка меньше интенсивности основной. Это соотношение можно считать грубой оценкой количества примеси. Можно отметить, что 01–1 % примеси вполне допустимо при росте кристалла. Еще одним возможным косвенным подтверждением появления ионов эрбия на позициях алюминия служат данные работы [12]. Авторы указали на появление спутников возле основных линий спектра поглощения в видимой области в кристалле  $\text{Er}:\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при сильном допировании кристалла ионами эрбия. Эти спутники они связали с  $\text{Er}$ – $\text{Er}$  взаимодействием. Но такие спутники могут появиться и в случае незначительного замещения алюминия эрбием. Поскольку кристаллическое поле, действующее на ионы  $\text{Er}^{3+}$  на позициях эрбия и алюминия различно, линии поглощения ионов эрбия на позиции алюминия смещены относительно линий поглощений ионов эрбия на своей позиции.

Таким образом, в спектрах ЭПР монокристалла  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  наряду с основной была обнаружена дополнительная резонансная линия слабой интенсивности с начальным расщеплением. Дополнительная линия наблюдалась во внешних полях, прикладываемых в различных направлениях в плоскости, образованной тригональной осью кристалла  $c$  и осью второго порядка  $a$ . Восстановлены частотно-полевые зависимости  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  для случаев, когда внешнее поле направлено вдоль осей  $c$  и  $a$ . Определены величины компонент аксиального тензора спектроскопического расщепления: для основной линии  $g_{\parallel} \approx 1,6$ ,  $g_{\perp} \approx 9,5$ , для дополнительной  $g_{\parallel} \approx 3,4$ ,  $g_{\perp} \approx 19,6$ . Предполагается, что появление слабоинтенсивной дополнительной линии связано с образованием магнитных кластеров.

Авторы выражают благодарность В.А. Пашенко и В.С. Курносову за ценные советы и плодотворную дискуссию.

1. P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y.G. Liu, and J.Y. Wang, *Opt. Commun.* **195**, 431 (2001).
2. Fan Yang, Yujun Liang, Mingyu Liu, Xuejing Li, Xiaojong Wu, and Nan Wang, *Optik (Optics)* **124**, 2004 (2013).
3. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Sun, L. Bezmaternykh, V. Temerov, and C. Chu, *Phys. Rev. B* **83**, 180417 (2011).
4. М.И. Пашенко, В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, А.Н. Блудов, В.А. Пашенко, Т. Zajarniuk, A. Szewczyk, В.Л. Темеров, *ФНТ* **43**, 789 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 631 (2017)].
5. K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, and C. W. Chu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032046 (2012).
6. A.V. Malakhovskii, T.V. Kutsak, A.L. Sukhachev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, I.A. Gudim, and M.S. Molokeev, *Chem. Phys.* **428**, 137 (2014).
7. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, and I.A. Gudim, *J. Alloys and Comp.* **698**, 364 (2017).
8. L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, V.L. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystallogr. Rep.* **50** (S1), S97 (2005).
9. A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, and L. Kovacs, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3323 (2003).
10. V.I. Chani, M.I. Timoshechkin, K. Innoue, and T. Fukuda, *Inorg. Mater.* **30**, 1466 (1994).
11. М.И. Кобец, Е.Н. Хацько, В.А. Пашенко, А.С. Черный, К.Г. Дергачев, В.Г. Борисенко, *ФНТ* **28**, 1251 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 889 (2002)].
12. I. Foldvari, E. Beregi, R. Capelletti, and A. Baraldi, *Phys. Status Solidi C* **2**, 260 (2005).

Features of electronic paramagnetic resonance  
in  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal

V.A. Bedarev, D.N. Merenkov, M.I. Kobets,  
S.N. Poperezhaj, S.L. Gnatchenko, and I.A. Gudim

Besides the main resonance line, the additional line was found in the EPR spectrum of the crystal  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  at the temperature 4.2 K. The appearance

of an additional line is associated with the possible formation of magnetic clusters in the crystal.

PACS: 75.30.Hx Magnetic impurity interactions;  
6.30.-v Electronic paramagnetic resonance  
and relaxation;  
76.30.Kg Rare-earth ions and impurities.

Keywords: paramagnetic, magnetic cluster, electronic paramagnetic resonance, rare-earth ion.