

## WIDMA REZONANSU SPINOWEGO ( ESR ) W MATERIAŁACH TLENKOWYCH

\*)Ryszard Jabłoński

W pracy podano przegląd wyników badań ESR niektórych materiałów tlenkowych otrzymywanych w ITME. Opisano stosowaną metodę pomiarową, oraz na przykładzie  $\text{SrLaAlO}_4$  domieszkowanego chromem pokazano szczegółowo sposób obliczania stałych hamiltonianu spinowego opisującego wbudowaną domieszkę.

### WSTĘP

W niniejszej pracy pokazano widma ESR w materiałach z grupy  $\text{ABCO}_4$ :  $\text{CaNdAlO}_4$ ,  $\text{SrLaAlO}_4$ , ponadto w  $\text{LaGaO}_3$ , niobianie litu  $\text{LiNbO}_4$ , oraz granacie itrowo aluminiowym  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( YAG ). Powyższe monokryształy z wyjątkiem  $\text{LaGaO}_3$  otrzymano w ITME. Mają one różnorodne zastosowania: grupa materiałów  $\text{ABCO}_4$  jest kandydatem na podłoża do warstw nadprzewodzących [1, 2] i na lasery. Jako materiał piezoelektryczny ma zastosowanie niobian litu, chociaż ostatnio  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  stosuje się w akcji laserowej [3], natomiast YAG stosowany jest głównie jako materiał laserowy.

Materiały te występują zarówno jako czyste lub celowo domieszkowane w zależności od przeznaczenia. W obu przypadkach do oceny własności kryształu mogą służyć badania ESR, wykrywające niezamierzone domieszki lub defekty strukturalne. W przypadku celowego domieszkowania omawiana metoda oprócz oceny względnej koncentracji, daje bardzo ważną informację dotyczącą miejsca wbudowania się domieszki w siatkę krystaliczną.

---

\*) Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa



## METODA ELEKTRONOWEGO REZONANSU SPINOWEGO

Metoda ta zwana często elektronowym rezonansem paramagnetycznym (EPR) polega na badaniu poziomów energetycznych aktywnych centrów w kryształach. Przez aktywne centra rozumiemy takie centra, które w obecności stałego pola magnetycznego mają niesparowany spin elektronowy (np.  $\text{Cr}^{3+}$  ma  $S = 3/2$ ). Pomiary polegają na umieszczeniu badanego materiału w jednorodnym polu magnetycznym i jednocześnie w prostym do niego magnetycznym polu wysokiej częstotliwości ( $10^9 \dots 10^{11}$  Hz). W praktyce stosuje się zakres mikrofalowy, pasma: X (8...10GHz), K (18...24GHz), oraz Q (35GHz).

Dla pewnych wartości pola magnetycznego  $H$ , oraz kierunku jego przyłożenia, określanego kątami  $\theta$  i  $\varphi$ , odległości między poziomami energii mogą spełniać warunek:  $e_j - e_i = h\nu$ , gdzie  $h$  - stała Plancka,  $\nu$  - częstotliwość mikrofalowa. Zachodzi wtedy silne pochłanianie energii wysokiej częstotliwości i możemy oglądać linię ESR rezonansowego pochłaniania. Przy ustalonej orientacji pola magnetycznego ( $\theta, \varphi = \text{const}$ ) oraz częstotliwości mikrofalowej zmieniając wielkość pola magnetycznego często obserwuje się kilka linii, które odpowiadają różnym parom poziomów  $e_i, e_j$  lub różnym rodzajom centrów. Taki zbiór linii nazywamy widmem ESR kryształu dla danej orientacji. W praktyce postępujemy w następujący sposób: Wybieramy płaszczyznę kryształu i zmieniamy w niej położenie wektora pola magnetycznego. Obserwowane linie będą zmieniały swoje położenie, otrzymamy więc tzw. zależności kątowe dla tej płaszczyzny. Postępując podobnie dla innej płaszczyzny otrzymamy nowe zależności. Analizując otrzymane wyniki możemy określić lokalną symetrię pola krystalicznego dla badanego centrum.

W wielu przypadkach gdy widmo jest znane a interesuje względna koncentracja domieszki, wybiera się wyróżniony kierunek i porównuje się amplitudy i szerokości badanych linii wg wzoru podanego przez Pool'a [6].

$I_A/I_B \cong \left( \Delta H_{pp}^A / \Delta H_{pp}^B \right)^2 y^A / y^B$ . Powyższy wzór jest ważny dla tego samego kształtu linii oraz identycznych warunków pomiarowych. Jeżeli kształty linii różnią się to bezpieczniej jest porównywać pola zawarte pod powierzchnią badanych linii.

Ważnym elementem badań są zależności temperaturowe polegające na porównywaniu kształtu oraz amplitud linii w funkcji temperatury. W większości przypadków widmo ESR obserwowane jest poniżej 70K, często dopiero w 4.2K tj. temperaturze ciekłego helu. Nierzadkie są przypadki gdy wymagana jest jeszcze niższa temperatura poniżej 4.2K, pracuje się wtedy



z tzw. "pompowanym helem" i osiąga się 1.9K jak w przypadku układu ES-910 firmy Oxford Instruments. Badania temperaturowe oraz nasycanie próbki mocą mikrofalową umożliwiają ocenę czasów relaksacji tj. określenia jak oddziałują centra między sobą oraz z siecią krystaliczną w którą są wbudowane. Czytelnicy zainteresowani szerzej problematyką rezonansu paramagnetycznego mogą znaleźć wiele szczegółowych informacji w literaturze [4-6].

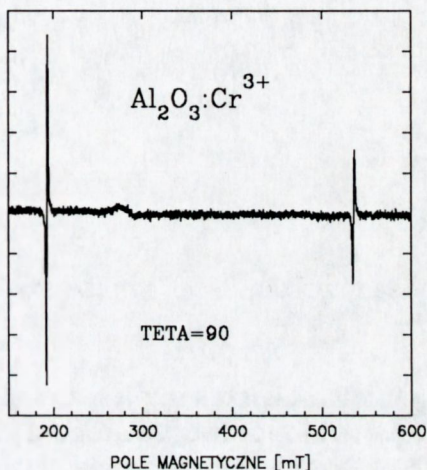
Często w praktyce pomiarowej występuje konieczność porównywania widm ESR mierzonych w różnych warunkach. Porównanie takich widm jest trudne głównie ze względu na zmianę dobroci Q rezonatora pomiarowego do próbek o wyraźnie różnej oporności. Zmienia się wtedy wypadkowe wzmocnienie układu co wprowadza błąd, przy porównywaniu amplitud badanych widm. W takiej sytuacji należy stosować wzorzec intensywności który umieszcza się w rezonatorze pomiarowym jednocześnie z badaną próbką.

Wygodne jest zastosowanie jako wzorca rubinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ), który dla orientacji  $\text{H} \perp \text{c}$  daje dwie linie ESR w  $\approx 200\text{mT}$  i druga  $\approx 500\text{mT}$ . Wzorzec umieszcza się na ścianie rezonatora przy której kierunek mikrofalowego pola magnetycznego jest przeciwny do kierunku w środku rezonatora gdzie umieszczona jest badana próbka, dlatego widmo wzorca ma przeciwną fazę (rys.1).

Powyższy kryształ został dokładnie zbadany ze względu na zastosowanie w maserach krystalicznych [7]. Można opisać go za pomocą hamiltonianu spinowego w następującej postaci:

$$H = g_{\parallel} \beta H S_z \cos\theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin\theta + D(S_z^2 - 5/4)$$

W ogólnym przypadku, dla dowolnej orientacji, położenia poziomów energetycznych oblicza się numerycznie diagonalizując macierz hamiltoniana-



Rys.1  
Widmo ESR  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (Rubin)  
 $T=300\text{K}$ ,  $F=9,43\text{GHz}$ ,  $P=2\text{mW}$ .



nu. Natomiast dla orientacji  $\theta = 0^\circ, 54.74^\circ, 90^\circ$  można przeprowadzić analityczne obliczenia.

Oznaczając

$$y=e/D, \quad x=G/D, \quad G=(g_{\parallel} \cos^2\theta + g_{\perp} \sin^2\theta)\beta H,$$

gdzie  $e$  - poziom energii, otrzymamy:

$$\begin{aligned} \text{dla } \theta=0 & \quad y_1=1 \pm 1/2x, y_2=-1 \pm 3/2x \\ \theta=54.74 & \quad y=\pm [1+5/4 x^2 \pm (3x^2 + x^4)^{1/2}]^{1/2} \\ q=90 & \quad y(3/2)= x/2 + (1+x+x^2)^{1/2} \\ & \quad y(1/2)= -x/2 + (1-x+x^2)^{1/2} \\ & \quad y(-1/2)= x/2 - (1+x+x^2)^{1/2} \\ & \quad y(-3/2)=-x/2 - (1-x+x^2)^{1/2} \end{aligned}$$

Przykładowo dla  $\theta=90^\circ$  i przejścia  $3/2 \rightarrow 1/2$  otrzymamy :

$$h\nu = y_{3/2} - y_{1/2} = x + (1+x+x^2)^{1/2} - (1-x+x^2)^{1/2}$$

Wielkością szukaną jest  $x$  zawierające stałe hamiltonianu  $g$  i  $D$ . Rozwiązanie jest kłopotliwe i dlatego z wyjątkiem orientacji  $\theta=0$  diagonalizacje oraz obliczanie przejść między poziomami energetycznymi przeprowadza się numerycznie.

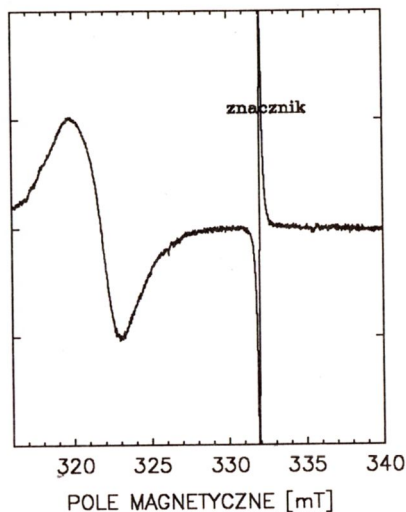
Wszystkie obliczenia w niniejszej pracy zostały wykonane na komputerze IBM PC 386 DX za pomocą typowej procedury diagonalizacyjnej Jacobi'ego. Podprogramy dodatkowe wiążące obliczenia diagonalizujące z obliczeniami położenia linii ESR oraz przetworzenia wyników w postać wymaganą przez program rysujący ułożone zostały przez autora w języku FOTRAN 77 oraz TURBO-PASCAL 6.0. Wszystkie pomiary zawarte w pracy zostały wykonane przez autora na spektrometrze ESR f-my BRUKER typ ESP300 współpracującym z przepływowym kriostatem helowym typ ES-910.



## MATERIAŁY ABCO<sub>4</sub>

### CaNdAlO<sub>4</sub>

Kryształ niedomieszkowany nie posiada widma rezonansowego, ma natomiast własności magnetyczne które zostały pokazane po raz pierwszy przez autora [8] przy użyciu metody zastosowanej przez Rakwin'a [9] badającego YBACUO. Metoda polega na badaniu przesunięcia linii ESR DPPH pokrywającej badaną próbkę w funkcji temperatury dla ustalonej orientacji. Rys. 2. pokazuje przesunięcie linii DPPH w stosunku do linii wzorcowej umieszczonej poza próbką.



Rys. 2

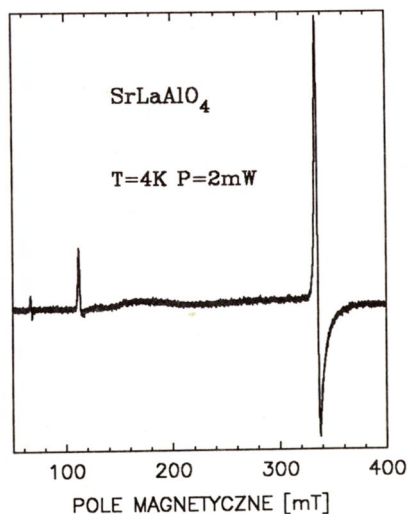
Widmo ESR CaNdAlO<sub>4</sub> z naniesionym DPPH na powierzchni próbki  
T=4K, F=9.43GHz, P=2mW.

### SrLaAlO<sub>4</sub> (SLA)

Monokryształ niedomieszkowany posiada na ogół anizotropowe widmo pokazane po raz pierwszy przez autora [10]. Ostatnio przypuszcza się iż pochodzi ono od śladowych zanieczyszczeń żelazem. Badane widmo ESR pokazuje rys. 3.

#### SLA:Cr<sup>2+</sup>

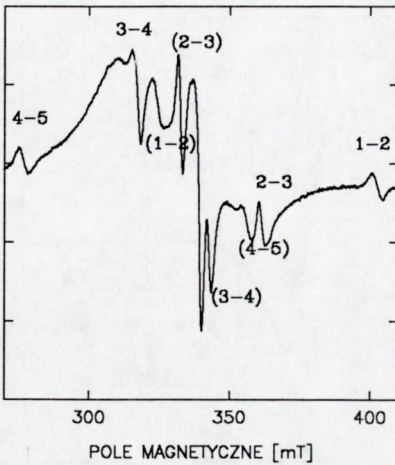
Monokryształ domieszkowany był chromem w ilości 0.1at%-0.5at%. Zależności kątowe w płaszczyźnie a-b wykazały istnienie dwóch centrów z osiami-z leżącymi wzdłuż 45° od kierunku-a i przesuniętymi względem siebie o 90°, natomiast osie-y są równoległe do kierunku -c. Otrzymane widmo dla H || z ( H leży w płaszczyźnie a-b kryształu ) pokazuje



Rys. 3

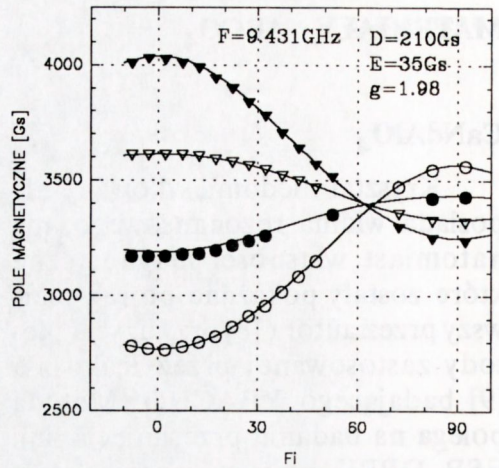
Widmo ESR dla niedomieszkowanego SrLaAlO<sub>4</sub> dla T=4K, F=9.43GHz, P=2mW.





Rys. 4

Widmo ESR  $\text{SrLaAlO}_4:\text{Cr}^{2+}$ , cyfry oznaczają przejścia między odpowiednimi poziomami energetycznymi dla I-centrum, dla II-centrum przesuniętego o  $90^\circ$  w płaszczyźnie a-b, oznaczenia w nawiasach.



Rys. 5

Zależności kątowe w pł. a-b kryształu dla centrum I  $\text{SrLaAlO}_4:\text{Cr}^{2+}$ . Położenia eksperymentalne linii ESR oznaczono kółkami, linie ciągłe pokazują zmiany położenia obliczone dla stałych podanych na rysunku.

rys. 4, natomiast na rys. 5 pokazano zależności kątowe teoretyczne i eksperymentalne dla jednego z dwóch obserwowanych centrów [11].

Na przykładzie pokazano szczegółowo sposób rozwiązywania hamiltonianu spinowego. Składa się on z wyrazu odpowiedzialnego za pole krystaliczne  $H_{kr}$ , oraz z wyrazu, który przypisuje się oddziaływaniu zeemansowskiemu  $H_z$ .

$$H_{kr} = \sum B_m^n O_m^n$$

gdzie  $O_m^n$  - operatory pola krystalicznego,  $B_m^n$  - odpowiednie stałe.

W rozpatrywanym przypadku dla spinu elektronowego  $S=2$  ( $\text{Cr}^{2+} 3d^4$ )  $H_{kr} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2$  operatory  $O_m^n$  wzięte z [4] mają następującą postać:

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S+1), \quad O_2^2 = \frac{1}{2}(S_+^2 + S_-^2) = S_x^2 - S_y^2$$

natomiast ich wartości w oparciu o tablice [4] wynoszą :

$$O_2^0 \text{ — } \langle 0 | | 0 \rangle = 3 \cdot (-2), \quad \langle \pm 1 | | \pm 1 \rangle = 3 \cdot (-1), \quad \langle \pm 2 | | \pm 2 \rangle = 3 \cdot 2$$

$$O_2^2 \text{ — } \langle \pm 1 | | \pm 1 \rangle = 3, \quad \langle \pm 2 | | 0 \rangle = 6^{1/2}$$



W literaturze [4] przyjęto następujące oznaczenia:  $D = 3B_2^0$ ,  $E = B_2^2$ .

Oznaczając  $h_{||} = g_{||} \beta H \cos \theta$ ,  $h_{\perp} = g_{\perp} \beta H \sin \theta$  macierz dla  $S=2$  będzie miała następującą postać:

	-2	-1	0	1	2
-2	$2h_{  } + 2D$	$h_{\perp} e^{i\varphi}$	$6^{1/2}E$	0	0
-1	$h_{\perp} e^{-i\varphi}$	$-h_{  } - D$	$(3/2)^{1/2} h_{\perp} e^{i\varphi}$	3E	0
0	$6^{1/2}E$	$(3/2)^{1/2} h_{\perp} e^{-i\varphi}$	-2D	$(3/2)^{1/2} h_{\perp} e^{i\varphi}$	$6^{1/2}E$
1	0	3E	$(3/2)^{1/2} h_{\perp} e^{-i\varphi}$	$h_{  } - D$	$h_{\perp} e^{i\varphi}$
2	0	0	$6^{1/2}E$	$h_{\perp} e^{-i\varphi}$	$2h_{  } + 2D$

Wartości własne powyższej macierzy będą poziomami energetycznymi między którymi obserwujemy przejścia energetyczne. Dla dowolnej wartości kąta  $\theta$  oraz  $\varphi$ , obliczenia przeprowadzono numerycznie stosując do diagonalizacji macierzy procedurę Jacobi'ego dla wartości zespolonych.

Z pomiarów ESR otrzymujemy zależności  $H_{rez} = f(\theta, \varphi)$ , dobieramy stałe hamiltonianu, diagonalizujemy macierz i sprawdzamy czy spełniony jest warunek:

$$\chi^2 = 1/n \sum_i [H(i) - H_{fit}(i)]^2 < eps$$

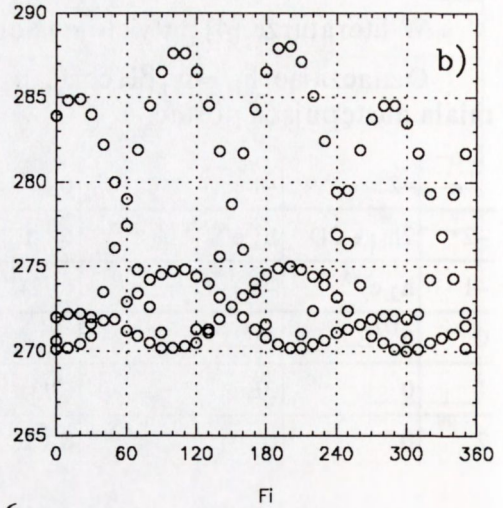
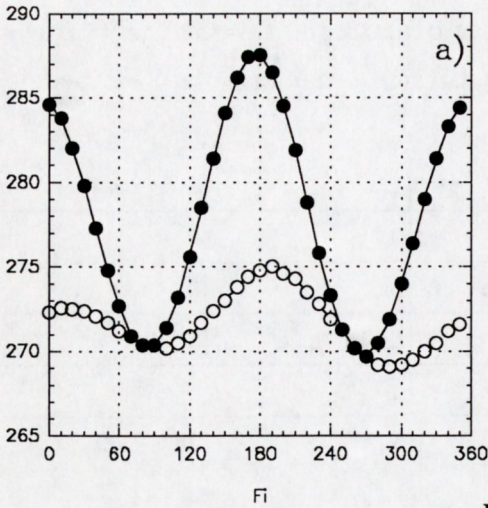
gdzie n-liczba pkt. pomiarowych, H-wartości zmierzone,  $H_{fit}$ -wartości obliczone, eps- żądana dokładność.

Powyższe czynności wykonywane są zazwyczaj przez programy dopasowujące. W podany powyżej sposób obliczono zależności katowe pokazane na rys.5.

### LaGaO<sub>3</sub>

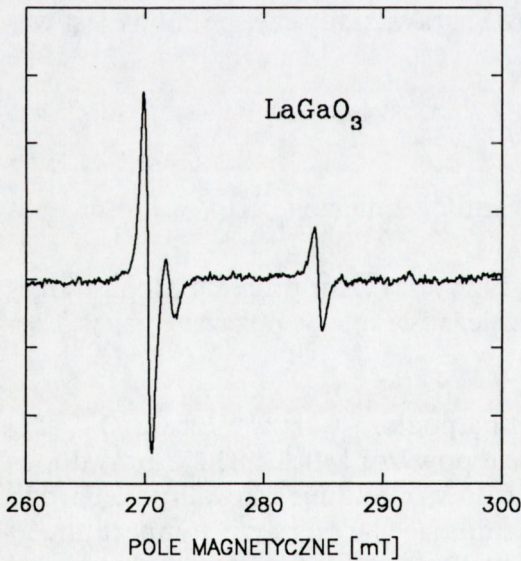
Powyższy materiał był kandydatem na podłoże warstw  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  [12] jednakże ze względu na fazowe przejście powyżej 140°C i 830°C prawdopodobnie nie będzie stosowany. Materiał celowo niedomieszkowany ma bardzo bogate anizotropowe widmo ESR występujące w obszarze temperatur od pokojowej do temperatury ciekłego helu. Widmo zależy w silnym stopniu od temperatury, mocy mikrofalowej oraz częstotliwości modulacji. Zależności powyższe występują w przypadku gdy zachodzi zjawisko tzw. szybkiego przejścia adiabatyicznego [4-6].





Rys. 6

Zależności kątowe: a) płytka z jednym bliźniakiem, b) płytka z dwoma bliźniakami.  
Częstotliwość modulacji pola magnetycznego 1.56kHz, P=100mW,  
położenie kąta  $\Phi_i$  umowne.



Rys. 7

Widmo ESR niedomieszkowanego  $\text{LaGaO}_3$   
dla  $\Phi_i \approx 220^\circ$  z rys. 6b.

W pracy wybrano zakres temperatur 10 do 20K oraz częstotliwość modulacji 1.56 kHz przy mocy mikrofalowej w zakresie kilkudziesięciu mW, co umożliwiło pokazanie zależności kątowych widma, które można było skorelować z fazami krystalicznymi badanego kryształu. Na rys.6a i rys.6b pokazano zależności kątowe dla próbki z jednym i z dwoma rodzajami "bliźniaków". Natomiast rys.7 pokazuje przykładowo widmo płytki z dwoma "bliźniakami" [12].

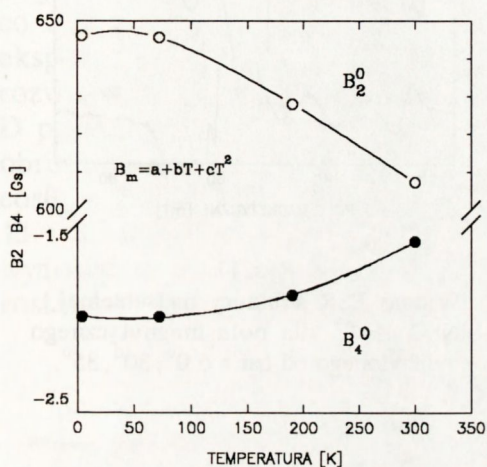


Niobian Litu ( $\text{LiNbO}_3$ )

$\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$   $^6S$ )

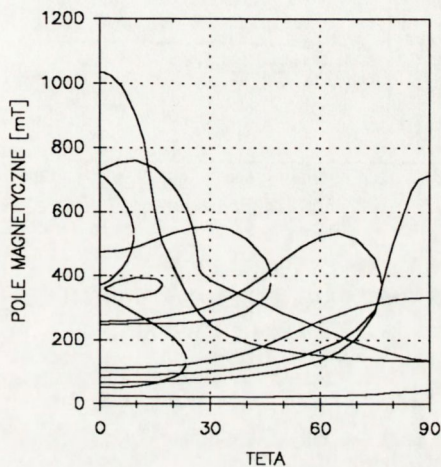
Widmo można opisać następującym hamiltonianem spinowym:

$$H = g_{\parallel} \beta H_S z \cos\theta + g_{\perp} \beta H_S x \sin\theta + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3$$



Rys. 8

Zmiany stałych hamiltonianu  $B_2^0, B_4^0$  w funkcji temperatury dla  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ .

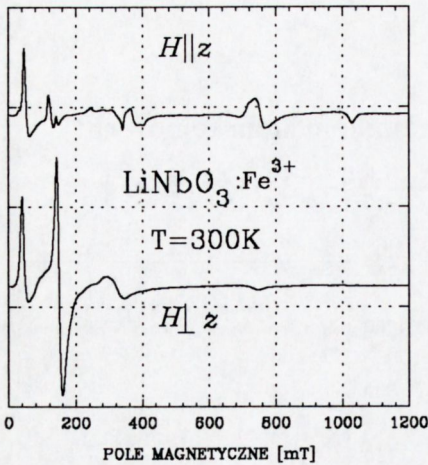


Rys. 9

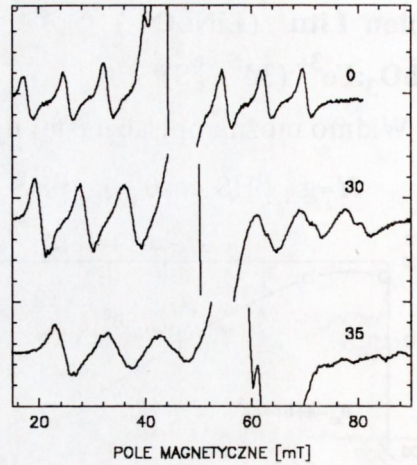
Teoretyczne zależności kątowe dla linii ESR  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  obliczone dla stałych  $B_2^0 = 596\text{Gs}$ ,  $B_4^0 = -0.85\text{Gs}$

Istnieje szereg prac [13...18] w których badano żelazo w tym związku. W ITME zbadano zmiany stałych hamiltonianu w funkcji temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 4K. Pokazuje to rys. 8. Zmiany są nieliniowe i mogą być aproksymowane wielomianem trzeciego stopnia.

Natomiast z zależności kątowych pokazanych na rys. 9 widać dość złożony charakter zmian dla pasma X. Dla większego kwantu energii np. pasmo Q widma jak i zależności kątowe uproszczą się i tak widmo zdjęte w paśmie X (rys. 10) uprości się, jak podano w [15, 16], do typowego widma  $\text{Fe}^{3+}$  składającego się z linii centralnej oraz dwóch linii leżących poniżej i dwóch powyżej środkowej linii.



Rys. 10  
Widma ESR  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$  dla  $H \parallel z$   
i  $H \perp z$ , zdjęte w 300K.



Rys. 11  
Widmo ESR struktury nadsubtelnej  
 $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$  dla pola magnetycznego  
odchylonego od osi z o  $0^\circ, 30^\circ, 35^\circ$ .

### $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ ( $4f^{11}$ $^4I_{15/2}$ )

Erb wprowadzono podczas wzrostu kryształu z koncentracją 0.1, 0.3 at% oraz 0.2 at% Er i 0.3at% Tm. W pracy [19] opisano je następującym hamiltonianem spinowym:

$$H = g_{\parallel} \beta H S_z \cos\theta + g_{\perp} \beta H S_x \sin\theta + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} S_x I_x$$

Rys.11 pokazuje ewolucję linii struktury nadsubtelnej gdy stałe pole magnetyczne odchyli się od kierunku c monokryształu. Widać na nim rozszczepienie linii związane być może z nieekwiwalentnymi położeniami badanych centrów.

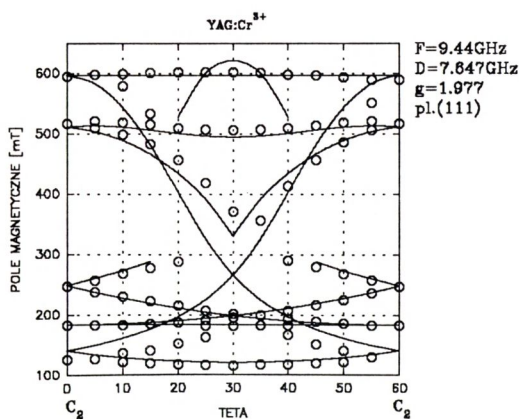
### Granat itrowo aluminowy $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ( YAG )

#### YAG: $\text{Cr}^{3+}$ ( $3d^3$ $S = 3/2$ )

Pomiary ESR jonów chromu w sieci krystalicznej YAG przeprowadzono w temperaturze pokojowej w paśmie K (20 GHz) [20]. Otrzymane w pracy stałe hamiltonianu spinowego dla jonów chromu wbudowanych w położenia oktaedryczne sieci krystalicznej granatu wynosiły  $2D = 5527 \pm 1\text{Gs}$  oraz



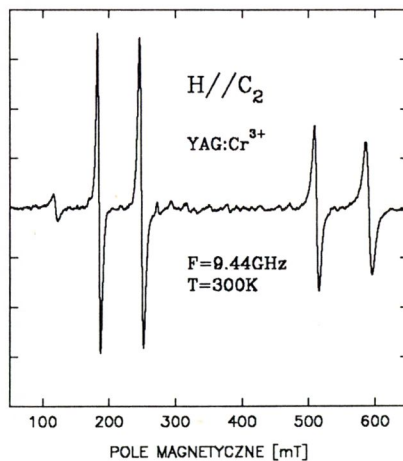
$g_{||} = g_{\perp} = 1.977 \pm 0.0002$  i były zgodne z danymi otrzymanymi w niniejszej pracy, gdzie pomiary przeprowadzono w paśmie X (9.432GHz) w zakresie temperatur od 300K do 4K. Kierunek pola magnetycznego zmieniano w płaszczyźnie (111). Powyższą płaszczyznę wybrano ze względu na łatwość orientacji, ponieważ kryształy wyciągane są w tym samym kierunku. Centra paramagnetyczne  $\text{Cr}^{3+}$  leżą na czterech osiach trójkrotnych. Próbka obracana jest wokół jednej z osi np.  $\langle 111 \rangle$  i dlatego badane widmo powtarza się co  $60^\circ$ . Zależności kątowe pokazuje rys. 12. Kółkami pokazano wartości eksperymentalne, natomiast linie ciągłe pokazują przebiegi otrzymane z rozwiązania hamiltonianu spinowego  $H = g\beta HS + D[S^2 + S(S+1)]$  dla  $g$  oraz  $D$  podanego na rysunku. Kąty  $\theta_n$  dla poszczególnych centrów w funkcji  $\varphi$  obrotu w płaszczyźnie (111) otrzymano stosując macierz obrotu, stąd  $\cos\theta_n = 2/3(2)^{1/2}\sin\varphi$ . Widma ESR dla kierunku  $\langle 110 \rangle$  C2 pokazano na rys. 13. Szerokość linii zależała od koncentracji i w pokazanym przykładzie wynosiła  $\approx 4\text{mT}$ . Przy obniżaniu temperatury aż do 4K intensywność linii rosła.



Rys. 12

Zależności kątowe dla  $\text{YAG:Cr}^{3+}$ .

Kółkami oznaczono punkty eksperymentalne położenia linii ESR, natomiast linie ciągłe pokazują przebiegi teoretyczne.



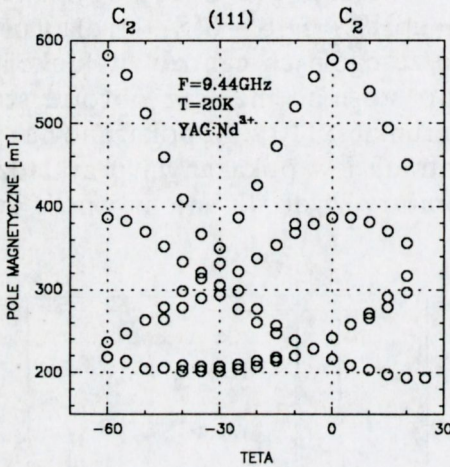
Rys. 13

Widmo ESR  $\text{YAG:Cr}^{3+}$  dla kierunku pola magnetycznego równoległego do osi C2 kryształu.

**YAG: Nd<sup>3+</sup> (4f<sup>3</sup>)**

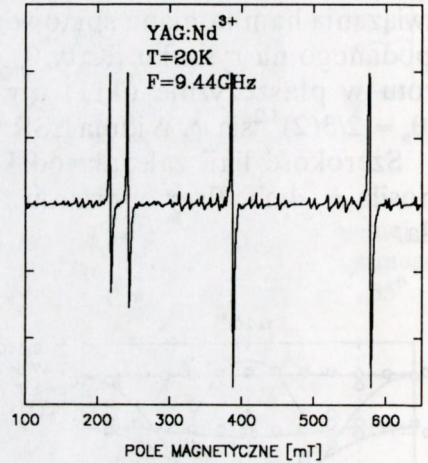
W pracy [21] podano stałe tensora  $g$ , wynoszą one  $g_x = 1.733$ ,  $g_y = 1.179$ ,  $g_z = 3.915$ . Jon neodymu wbudowuje się w węzły dodekaedryczne. W niniejszej pracy tak jak i dla chromu pomiary przeprowadzono w paśmie X.

Zależności kątowe w płaszczyźnie (111) podaje rys. 14 natomiast na rys. 15 pokazano widma dla kierunku  $\langle 110 \rangle$ . Maksymalne natężenie linii otrzymano dla temperatury w pobliżu 20K.



Rys. 14

Eksperymentalne zależności kątowe YAG:Nd<sup>3+</sup>, gdy pole magnetyczne  $H$  zmienia się w płaszczyźnie (111).



Rys. 15

Widmo ESR YAG:Nd<sup>3+</sup> dla kierunku C<sub>2</sub>.

**YAG : Nd<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>**

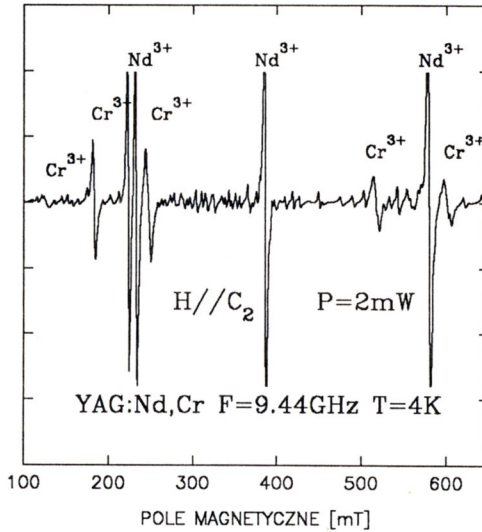
Wyraźny wzrost wydajności kwantowej lasera z kryształu granatu YAG obserwuje się, gdy oprócz jonów neodymu do sieci krystalicznej zostaną równocześnie wprowadzone jony chromu Cr<sup>3+</sup>. Dysponują one bowiem szerokimi pasmami pochłaniania energii promieniowanej przez źródło pompowania lasera, powodując w ten sposób znaczne rozszerzenie widma absorpcji kryształu. Jednocześnie jony chromu Cr<sup>3+</sup> oddają pochłoniętą energię jonom neodymu Nd<sup>3+</sup> zwiększając tym sposobem znacznie efektywność pompowania lasera. Ponieważ współczynniki segregacji są różne dla omawianych jonów ( $k_{Nd} = 0.18$ ,  $k_{Cr} = 2.4$ ), w otrzymanym monokryształe w różnych jego



R. Jabłoński

miejscach może występować różny stosunek jonów neodymu do jonów chromu.

Na rys. 16 pokazano widmo ESR dla próbki z kryształu zawierającego jednocześnie chrom i neodym. Stosując metodę opisaną w rozdziale- Metoda Elektronowego Rezonansu Spinowego- oceniono dla tej próbki stosunek  $Nd^{3+}/Cr^{3+} \cong 5$ .



Rys. 16  
Widmo ESR YAG:Nd<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>  
dla kierunku C<sub>2</sub>.

## PODSUMOWANIE

W tabeli wartości stałych  $A, D, B_m^n$  podano w [Gs],- w literaturze często wyrażane są w  $[cm^{-1}]$ . Korzystając ze znanej zależności  $h\nu = g_e \beta H$  i przyjmując  $\beta/h = 1.3996649 \times 10^6 Gs^{-1}sek^{-1}$  oraz  $g_e = 2.0023$  otrzymamy  $\nu = 2.80255 \times 10^6 H$ , jednocześnie  $\nu = 1/\lambda c, c = 3 \times 10^{10} [cm/sek]$  i w rezultacie otrzymamy:

$$[cm^{-1}] = 0.93418 \times 10^{-4} N[Gs]$$

Tabela 1. Parametry hamiltonianu spinowego.

materiał	domieszka	warunki obserwacji	tensor g	stałe hamiltonianu [Gs]	bibliografia
*CaNdAlO <sub>4</sub>	-	-	-	-	[8]
SrLaAlO <sub>4</sub>	Cr <sup>2+</sup>	300-6K	1.985	D= 210 E= 35	[11]
LiNbO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	300-4K	1.99	B <sub>2</sub> <sup>0</sup> = 596 B <sub>4</sub> <sup>2</sup> = -0.85 B <sub>4</sub> <sup>3</sup> = 10	[13]
	Er <sup>3+</sup>	20-4K	g <sub>II</sub> = 15.22	A <sub>II</sub> = 76	[19]
YAG	Cr <sup>3+</sup>	300-6K	1.977 (2) g <sub>x</sub> = 1.733	D= 2763	[20]
	Nd <sup>3+</sup>	20K	g <sub>y</sub> = 1.179 g <sub>z</sub> = 3.915	-	[21]

\* Kryształ niedomieszkowany nie posiada widma rezonansowego, ma natomiast własności magnetyczne [8].

## WNIOSKI

Z przedstawionych badań ESR dotyczących niektórych materiałów tlenkowych widać jak różne informacje wynikają ze stosowanej metody. W CNA oszacowano własności magnetyczne, domieszkowany chromem SLA wykazał dwa centra chromu dwuwartościowego, natomiast widma ESR niedomieszkowanego LaGaO<sub>3</sub> potwierdziły obecność w badanych próbkach różnych układów "bliźniaków". Niobian Litu domieszkowany erbem wykazuje dla wszystkich otrzymanych monokryształów centra charakteryzujące się strukturą subtelną oraz nadsubtelną, ta ostatnia pochodzi od izotopu <sup>167</sup>Er. Na przykładzie kryształów YAG-u domieszkowanego neodymem i chromem pokazano jak w stosunkowo prosty sposób można na podstawie widma ESR obliczyć stosunek koncentracji Nd<sup>3+</sup> do Cr<sup>3+</sup>.

Autor dziękuje dr Z. Łuczynskiemu - Kierownikowi Zakładu Wzrostu Materiałów Tlenkowych za udostępnienie monokryształów do badań.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Scheel Hans J., Berkowski M., Chabot B.: Substrates for high- temperature superconductors. *Physica* **C185-189**,1991,2095
- [2] Pajączkowska A., Byszewski P.: Anomalies in crystal growth by Czochralski technique. *J.Crystal Growth* **128**,1993,694
- [3] Lallier E., *Appl.Opt.(USA)* **31** ,1992,25, 5276
- [4] Abragam A. and Bleaney B., *Electron paramagnetic resonance of transition ions* Oxford:Claredon Press 1970
- [5] Orton J.W.: *Electron paramagnetic resonance*, London: Iliffe Books Ltd 1968
- [6] Poole Ch.P.,Jr.:*Electron spin resonance*. New York-London: Interscience Publishers 1967
- [7] Steinszleiger W.B., Elkinda S.A.: *Kwantowe paramagnitne usilitieli*. Moskwa 1961
- [8] Jabłoński R., Byszewski P., Giersz W., Pajączkowska A., Pracka I.: Magnetic properties of  $\text{CaNdAlO}_4$  high-Tc substrates. *Materials Letters* **14**,1992,183
- [9] Rakwin B., Pozek M., Dulcic A.: Magnetic flux inhomogeneity in ceramic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors studied by EPR. *Physica* **C170**,1990,166
- [10] Jabłoński R., Pracka I., Giersz W., Pajączkowska A.: Electron paramagnetic resonance signals in  $\text{SrLaAlO}_4$  High-Tc Substrates. *Proc. SPIE. Soc.Opt.Eng* 1993
- [11] Jabłoński R., Pajączkowska A.: *Electron spin rezonance study of  $\text{SrLaAlO}_4$  chromium doped.* ( w druku 1993)
- [12] Fink-Finowicki J., Berkowski M., Pajączkowska A.: Twinning structure of  $\text{LaGaO}_3$  grown by the Czochralski method, *J.Materials Science* **27**,1992,107
- [13] Towner H.H., Kim Y.M., Story H.S.: EPR studies of crystal field parameters in  $\text{Fe}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ . *J.Chem.Phys.***56** ,1972,7,3676
- [14] Mehran F., Scott B.A. : Electron paramagnetic resonance of  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{3+}$ . *Sol.State Commun.* **11**,1972,15
- [15] Herrington J.B., Dischler B., Schneider J.: An EPR investigation of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{LiNbO}_3$ . *Sol.State Commun.***10**,1972,509

- [16] Phanes H.D., Putzka A.: Electron structure and spin relaxation of Fe(III) in LiNbO<sub>3</sub>. hyperfine interactions **28**,1986,785
- [17] Feng Huixian, Wen Jinke, Wang Huaifu, Han Shiyong, Xu Yunxia: EPR studies of Fe<sup>3+</sup> in Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals. J.Phys.Chem.Sol.**51** (5), 397 (1990) niobate. Appl.Phys.Lett. **43** ,1983,4,336
- [18] Jabłoński R., Giersz W., Łuczyński Z.: Photo-ESR studies of point defects induced by heat treatments in LiNbO<sub>3</sub>. Radio and Microwave Spectroscopy Proceedings of the Conference RAMIS-91 .311-313 Poznań 1991
- [19] Jabłoński R., Pracka I., Świrkowicz M., Łuczyński Z.: Growth and ESR measurements of LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> single crystals, ( wysłane do J.Crystal Growth 1993)
- [20] Schwee L.J., Cunningham J.R., Jr.: Paramagnetic resonance of Cr<sup>3+</sup> in Yttrium Aluminum Garnet. J.Appl.Phys.**37**,1966,449
- [21] Wolfe R., Sturge M.D., Merritt F.R., Van Uitert L.G.: Facet-related site selectivity for rare-earth ions in Yttrium Aluminum Garnet. Phys.Rev.Lett.**26** ,1971,25,1570